Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

175. BAND, 5. HEFT

MIT 32 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 4. JULI 1960)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1960

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J.F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J.F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann, und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 175 — Heft 5

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen

Seite

Ziegler, M., und H. Sbrzesny, Die photometrische Bestimmung des Silbers als kolloidales Silbersulfid in nichtwäßriger Phase. Mit 2 Textabbildungen 321

Menke, H., und G. Herrmann, Über die polarographische Bestimmung des Urans und seine Abtrennung durch Lösungsmittelextraktion in Gegenwart von Phosphat. Mit 8 Textabbildungen 324

Rotzsche, H., Über Fluorchemie. IV. Gas-Flüssigkeits-Chromatographie von Fluorcarbonen. Mit 10 Textabbildungen 338

Meyer zu Reckendorf, W., Polyester als stationäre Phasen in der Gaschromatographie. Mit 7 Textabbildungen 350

Mázor, L., und M. Pápay, Photometrische Bestimmung der Tetracycline auf Grund ihrer mit Ammoniummolybdat gebildeten Komplexe. Mit 5 Textabbildungen . . 355

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Die photometrische Bestimmung des Silbers als kolloidales Silbersulfid in nichtwäßriger Phase

Von
M. ZIEGLER und H. SBRZESNY

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 8. Dezember 1959)

Die photometrische Bestimmung eines Übergangsmetalls als kolloidales Sulfid unter Verwendung von Schwefelwasserstoff als Fällungsreagens zeigt eine nur geringe Spezifität. Sie ist praktisch nur dann anwendbar, wenn ebenfalls fällbare Störelemente möglichst nicht anwesend sind. Dies wiederum setzt sehr exakte Vortrennungen vor der photometrischen Bestimmung voraus.

Die kürzlich beschriebene Trennung[1] des Silbers von anderen Metallen, unter anderem von Blei, als Tri-n-butylammonium-silber-saccharinat verläuft so vollständig, daß die nichtwäßrige Phase (Methylenchlorid

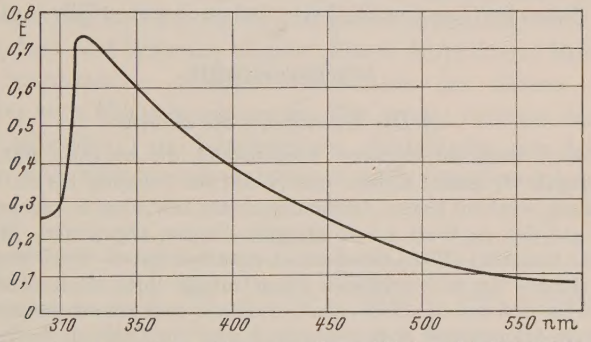

Abb. 1. Das Absorptionsspektrum des Silbersulfids in nichtwäßriger Phase

bzw. CH_2Br_2) auch aus Metallsalzlösungen hoher Konzentrationen unter den unten angegebenen Bedingungen als fällbares Metall praktisch nur Silber isoliert.

Die Bedingungen der Photometrie in nichtwäßriger Phase

Sofern es gelingt, Silbersulfid durch ein Schutzkolloid in nichtwäßriger Phase in Lösung zu halten, wäre eine unmittelbare photometrische Bestimmung nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff möglich. Dies trifft bei Gegenwart von etwa 1% Kollodium zu (Zusatz von 4%iger

Kollodiumlösung). Die Farbkonstanz des Silbersulfids in Methylenchlorid beträgt dann etwa 24 Std. Abb. 1 zeigt das Spektrum dieser Färbung. Hierin ist jedoch der Extinktionsabfall unterhalb von 320 nm auf die starke Eigenabsorption des Extraktionsmittels und des Kollodiums zurückzuführen. Zur Messung haben sich Wellenlängen von

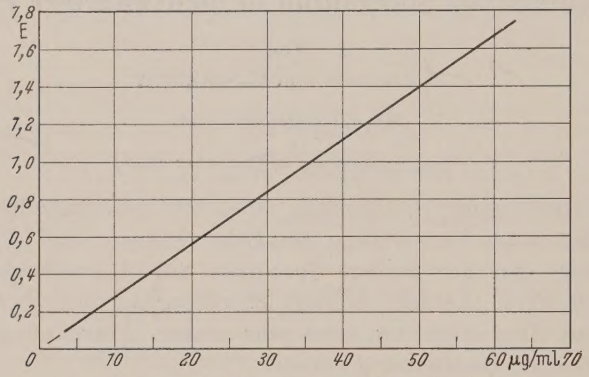

Abb. 2. Eichkurve für die Bestimmung des Silbers (350 nm)

350—370 nm als gut brauchbar erwiesen* (Schichtlänge 30 mm), wobei nach der unten angegebenen Arbeitsvorschrift verfahren wurde. Die Lambert-Beersche Gesetzmäßigkeit wird auch gut erfüllt (vgl. Eichkurve Abb. 2).

Arbeitsvorschrift

a) Die Extraktion des Silbers

Die nicht zu stark salpetersaure Probelösung, die bis etwa 100 g Blei neben Wismut, Kupfer**, Eisen, Kobalt und Nickel im Volumen bis zu etwa 1000 ml enthalten kann, wird mit festem Ammoniumacetat bzw. einer konzentrierten Lösung des Salzes auf den p_H-Wert 4,5—5 (Lyphan-Papier) abgepuffert. Man extrahiert nach Zusatz von 1 ml [TBA]-Saccharinat zunächst mit 2—3 ml Methylenchlorid. (Falls die Dichte der nichtwäßrigen Phase infolge ihrer Konzentration so stark angestiegen ist, daß sich das Methylenchlorid nicht oder nur schwer absetzt, benutzt man als Extraktionsmittel Methylenbromid oder ein Gemisch der beiden Solventien.) Nach erfolgter Abtrennung der nichtwäßrigen Phase wird ein zweites Mal unter den gleichen Bedingungen extrahiert und dann mit 2 ml des reinen Lösungsmittels nachgeschüttelt.

Geringe Mengen mitgerissener wäßriger Phase werden nun aus der Unterphase durch Umschütteln mit 10—15 ml Wasser entfernt, das mit 1 ml [TBA]-Acetat oder [TBA]-Saccharinat vermischt ist. Dieses Waschwasser seinerseits wird mit 0,5 ml Methylenchlorid unter Zusatz von 1—2 Tropfen [TBA]-Saccharinat durchgeschüttelt.

* Alle quantitativen Messungen wurden am Spektralphotometer PMQ II der Firma Carl Zeiss durchgeführt.

** Kupfer(I)-salze können im Gegensatz zu Kupfer(II)-salz unter Verwendung von Saccharin ebenfalls extrahiert werden. Hierüber wird gesondert berichtet.

b) Die photometrische Bestimmung

Die nach obiger Vorschrift gewonnene, gereinigte nichtwäßrige Phase wird in einem Meßkolben von 20 bzw. 25 ml Inhalt mit 3—4 ml 4%iger Kollodiumlösung vermischt und mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt. Von dieser Lösung benutzt man einen Teil als Blindlösung und leitet in den anderen Teil mittels eines dünn ausgezogenen Glasrohres 2—3 min lang in mäßig schnellem Strom Schwefelwasserstoff ein. Dies erfolgt am besten in einem kleinen Meßkolben, in dem sich durch Verdunsten eingetretene Verluste an Lösungsmittel, falls erforderlich, nach dem Einleiten durch Auffüllen bis zu einer Marke ausgleichen lassen. Die photometrische Messung erfolgt bei einer zwischen 320 und 350 nm gewählten Wellenlänge und kann sofort oder innerhalb von 24 Std vorgenommen werden. Dabei wird die kollodiumhaltige Lösung (siehe oben) als Blindansatz benutzt.

Reagentien

1. Tri-n-butylammonium-saccharinat ([TBA]-Saccharinat). In einem Schütteltrichter werden 175 ml Tri-n-butylammoniumacetat[1] mit einer möglichst konzentrierten wäßrigen Lösung von 25 g Benzoesäuresulfimid als Natriumsalz (Bayer) gut vermischt. Das [TBA]-Saccharinat setzt sich als fast farblose, sirupartige Flüssigkeit als Unterphase ab. Nach dem Ablassen wird es mit Methylenchlorid auf 100 ml verdünnt.

2. Ammoniumacetat p. a. Gesättigte Lösung.

3. Kollodium. 70 ml der käuflichen, 6%igen Lösung (Merck) werden mit Äther auf 100 ml verdünnt.

Anwendbarkeit des Verfahrens

Nach obiger Vorschrift wurden Mengen über 100 µg Silber aus Metallsalzlösungen extrahiert, die bis zu 100 g Blei enthielten. Hier, wie auch bei Anwesenheit von Wismut, Kupfer, Eisen, Kobalt und Nickel erfolgt praktisch quantitative, selektive Extraktion des Silbers (siehe die Tabelle). Das zum Einsatz gelangende Blei wurde bereitet durch Lösen von Blei („silberfrei") in Salpetersäure, Abdampfen der Lösung und Extrahieren von Silberverunreinigungen nach dem beschriebenen Verfahren.

Tabelle

Silber			Blei	Wismut	Kupfer	Eisen	Kobalt	Nickel
gegeben µg	gefunden µg	Fehler %	g	g	g	g	g	g
318	315	− 1	10	3	2	—	—	—
318	313	− 2	15	3	2	—	—	—
190,8	186	− 2,5	100	3	5	5	5	5
127,2	125	− 1,8	100	3	10	10	5	5
127,2	128,5	+ 0,9	100	—	10	10	5	5
127,2	124	− 2,5	100	—	10	10	5	5

Zusammenfassung

Die Extraktion des Silbers als Tri-n-butylammonium-silbersaccharinat erfolgt mit Methylenchlorid so selektiv, daß die Anwendung des unspezifisch fällenden Schwefelwasserstoffs eine photometrische Bestimmung

des Silbers als Ag_2S in der nichtwäßrigen Phase ermöglicht. Als Schutzkolloid dient hierbei Kollodium. Silbergehalte von etwa 0,0001% Ag in Blei sind auch bei Anwesenheit von Wismut, Kupfer, Eisen, Kobalt und Nickel leicht bestimmbar.

Herrn Professor Dr. GLEMSER danke ich für Unterstützung der Arbeit durch Institutsmittel.

Literatur

[1] ZIEGLER, M., H. SBRZESNY u. O. GLEMSER: Diese Z. **173**, 411 (1960).

Dr. M. ZIEGLER, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen, Hospitalstraße 8—10

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz

Über die polarographische Bestimmung des Urans und seine Abtrennung durch Lösungsmittelextraktion in Gegenwart von Phosphat

Von

HELMUT MENKE* und GÜNTER HERRMANN

Mit 8 Textabbildungen

(Eingegangen am 12. Januar 1960)

I. Einführung

Die große Bedeutung, die das Uran seit seiner Nutzbarmachung als Kernbrennstoff für die Technik und Wissenschaft gewonnen hat, brachte eine steigende Nachfrage nach neuen oder besseren analytischen Verfahren mit sich. Da heute schon Vorkommen mit einem Urangehalt von Bruchteilen eines Prozentes aufbereitungswürdig sein können, werden einfache Bestimmungsmethoden für Gehalte bis zu etwa 0,01% Uran herab benötigt.

Die polarographische Bestimmung zeichnet sich vor vielen anderen Verfahren dadurch aus, daß jeder Depolarisator durch die Lage seiner polarographischen Stufe, d. h. durch sein Halbstufenpotential ($E_{1/2}$), gekennzeichnet ist. Nur selten zeigen mehrere Elemente unter den gewählten Arbeitsbedingungen das gleiche Halbstufenpotential. Alle übrigen Störungen geben sich durch Verzerrungen der polarographischen Stufe zu erkennen; die Methode kontrolliert sich also selbst. Aus diesen Gründen nimmt die Polarographie unter den zahlreichen, heute zur

* Diplomarbeit Mainz 1956/57. Teilweise vorgetragen auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Berlin 1957; vgl. Angew. Chem. **69**, 737 (1957).

quantitativen Bestimmung kleiner Uranmengen zur Verfügung stehenden Verfahren einen beachtlichen Platz ein.

Die erste Arbeit über das Verhalten des Urans an der Quecksilbertropfelektrode wurde von HERASYMENKO[9] veröffentlicht, aber erst KOLTHOFF u. Mitarb.[6] entwickelten ein analytisch brauchbares Verfahren. Seitdem wurden zahlreiche weitere Arbeiten bekannt, bei denen Grundlösungen mit komplexbildenden Anionen verwendet wurden, wie Sulfat, Oxalat, Tartrat, Citrat, Äthylendiamintetraessigsäure, Ascorbinat usw. Bei diesen Verfahren soll die Urankonzentration $5 \cdot 10^{-5}$ m (d. h. $\sim 10\,\mu$g/ml) im allgemeinen nicht unterschreiten. Eine Möglichkeit, noch geringere Uranmengen polarographisch zu bestimmen, bietet die „katalytische Nitratwelle". Ebenfalls KOLTHOFF u. Mitarb.[12] stellten fest, daß das Uranylion die Zersetzung des Nitrations katalysiert. HECHT u. Mitarb.[7] untersuchten die Arbeitsbedingungen eingehend. Sie fanden, daß in reiner 0,01 m Salpetersäure 0,01—10 μgU/ml mit einer Genauigkeit von $\pm$ 5% bestimmt werden können.

Der Uranbestimmung hat zur Anreicherung und zur Beseitigung von störenden Ionen eine Abtrennung vorauszugehen. Diese kann vielfach durch Lösungsmittelextraktion, z. B. mit Tri-n-butylphosphat (TBP), erfolgen. Eine wesentliche Vereinfachung bedeutet daher unter Umständen die Möglichkeit, das Uran auch in nichtwäßrigen Lösungsmitteln polarographisch zu bestimmen, worauf RODDEN[18] erstmalig hinwies. FISHER u. THOMASON[2] untersuchten verschiedene Extraktionsbedingungen, eine Reihe von Lösungsmitteln zur Verdünnung des TBP und mehrere Leitsalze auf ihre Brauchbarkeit.

Im hiesigen Institut mußten quantitative Uranbestimmungen durchgeführt werden, für die ein polarographisches Verfahren angewendet werden sollte. Es wurden 3 Verfahren auf ihre Brauchbarkeit untersucht und in 2 Fällen versucht, eine bessere Grundlösung zu entwickeln. Da die Anwendung bekannter Verfahren bei der Abtrennung des Urans aus Phosphaten Schwierigkeiten bereitet, wurden die Bedingungen für eine quantitative Abtrennung mit anschließender polarographischer Bestimmung untersucht.

II. Apparaturen, Lösungen und Reagentien

Die Polarogramme wurden mit einem Leybold-Polarographen, Modell 1954, aufgenommen[5]. Um die absoluten Uranmengen möglichst klein zu halten, wurde eine Elektrolysenzelle verwendet, in der 0,5—5 ml Lösung bequem polarographiert werden konnten. Im allgemeinen wurde 1 ml Lösung angewendet. Als Bezugselektrode diente in allen Fällen die Quecksilberbodenelektrode, auf die sich auch die angegebenen Halbstufenpotentiale beziehen. Für alle Versuche wurde eine siliconisierte Capillare mit einer Tropfzeit von 2,5 sec (in dest. Wasser bei unterbrochenem Stromkreis) verwendet. Alle Polarogramme wurden im Spannungsbereich 0 bis —2 Volt aufgenommen. Die wäßrigen Lösungen wurden vor dem Aufnehmen des Polarogrammes 10 min mit nachgereinigtem Stickstoff entlüftet. Der Eisessig p.a.

Merck wurde nach KENDALL u. GROSS[11] wasserfrei gemacht, unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt und für die einzelnen Versuche jeweils mit der gewünschten Wassermenge versetzt. Die Uranstammlösung (1—10 mg/ml) wurde durch Auflösen von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ in Wasser hergestellt. Der genaue Urangehalt wurde gravimetrisch mit 8-Hydroxychinolin nach HECHT u. REICH-ROHRWIG[8] bestimmt.

III. Die polarographische Uranbestimmung unter Ausnutzung der katalytischen Nitratwelle

Zunächst wurde versucht, das von HECHT u. Mitarb.[7] angegebene Verfahren — Grundlösung 0,01 m Salpetersäure — zu reproduzieren, da es empfindlich, genau und über einen großen Konzentrationsbereich anwendbar ist.

Die als Grundlösung verwendete 0,01 m Salpetersäure wurde aus Salpetersäure der Dichte 1,40 durch Verdünnen auf einen p_H-Wert von $2{,}00 \pm 0{,}05$ hergestellt. Anteile von 0,01—10 μg U wurden in Quarzgutschälchen eingedampft und mit je 1 ml der Grundlösung aufgenommen. Die Proben wurden in die Elektrolysenzelle übergeführt, entlüftet und polarographiert.

Das Halbstufenpotential der Stufen lag bei —1,5 Volt. Da die Zersetzung des Grundelektrolyten bei —1,7 Volt begann, war der Grenzstrom ziemlich kurz. Die Form der erhaltenen Stufen war durchweg schlecht. Entweder stieg der Grenzstrom stark an und war teilweise nur sehr wenig vom Anstieg der Stufe differenziert oder es traten Maxima auf. Gut auswertbare Stufen mit einem konstanten Grenzstrom wurden nur in wenigen Fällen erhalten. Außerdem waren die Stufen weder in ihrer Form, noch in ihrer Stufenhöhe reproduzierbar. Die Abweichungen betrugen bis zu 30%, für die kleinen Urankonzentrationen waren sie zum Teil noch größer. Dieses Bild ergab sich aus mehreren Versuchsreihen mit je 30 verschiedenen Konzentrationen, bei denen jeweils die Grundlösung und die Uranstandardlösungen frisch angesetzt wurden. Unter den von uns angewandten Bedingungen konnten nach diesem Verfahren keine einwandfreien und reproduzierbaren polarographischen Stufen erhalten werden. Auch die Berücksichtigung einiger möglicher Fehlerquellen zeigte keine Verbesserung. Es mußte daher angenommen werden, daß weitere, nicht erkannte Fehlerquellen vorlagen oder daß reine 0,01 m Salpetersäure sich nicht als Grundelektrolyt zur polarographischen Uranbestimmung eignet.

Es wurde nach geeigneten Zusätzen zu der 0,01 m Salpetersäure gesucht, um diesen Grundelektrolyten zu verbessern. Neben gut auswertbaren Stufen wurde dabei ein möglichst positives Halbstufenpotential angestrebt. Insgesamt wurden 25 verschiedene Grundlösungen geprüft, und zwar mit Methylrot oder Gelatine als Maximumunterdrücker, mit Alkalinitraten zur Erhöhung der Nitratkonzentration und mit Anionen, die mit Quecksilber schwerlösliche Niederschläge bilden und dadurch ein konstantes Potential der Gegenelektrode sichern (HJ, HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, KSCN, H_2S, Oxalsäure). Gut auswertbare Stufen

wurden mit Grundlösungen aus HNO_3-HCl und HNO_3-H_2SO_4 verschiedener Zusammensetzungen erhalten, wobei Methylrot als Maximumdämpfer zugesetzt war. Näher geprüft wurde eine aus je 1 Vol-Teil Salpetersäure und Schwefelsäure vom p_H-Wert 2,0 und $1 \cdot 10^{-4}$ % Methylrot zusammengesetzte Grundlösung. Einige Beispiele für die erhaltenen Stufen zeigt Abb. 1. Das Halbstufenpotential liegt bei $-1{,}5$ V. Bestimmbar sind 0,05—5 μgU/ml, die besten Stufen werden bei 0,1—1 μgU/ml erhalten. Eine Verschiebung des p_H-Wertes auf 1,7 bzw. 2,2 verschlechtert die Stufenform, besonders in den Grenzbereichen der Urankonzen-

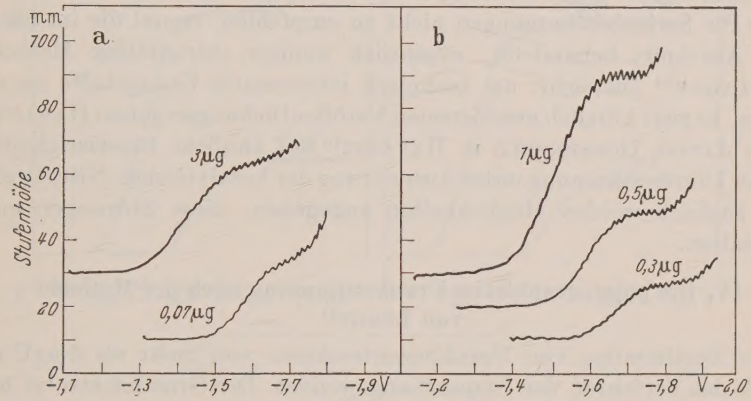

Abb. 1 a u. b. Beispiele für die mit einer Grundlösung aus je 1 Vol-Teil Salpeter- und Schwefelsäure vom p_H-Wert 2,0 und $1 \cdot 10^{-4}$ % Methylrot erhaltenen Polarogramme. Die Stufen sind um 0,1 V gegeneinander verschoben. a 3 μg: $E = 100$; $D = 4$; 0,07 μg: $E = 5$; $D = 4$; $K = 120$. b $E = 20$; $D = 4$. E Empfindlichkeit in μA; D Dämpfung; K Kompensation

tration. Die Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Temperatur wurde für 0,5 μgU/ml und den Bereich von 12—32° C untersucht. Die Stufenhöhe steigt linear mit der Temperatur an, und zwar um $+3{,}6$ %/° C, bezogen auf die Arbeitstemperatur von 25,0° C. Dieser Anstieg ist auffällig steil, da die in der Literatur angegebenen Temperaturabhängigkeiten um $+1{,}5$ %/° C liegen[16].

Der untersuchte Konzentrationsbereich konnte in 3 Eichkurven erfaßt werden, und zwar von 0,05—0,1, von 0,1—1 und von 1—5 μgU/ml. In diesen Bereichen ist die Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Urankonzentration linear. Zur Bestimmung des Fehlers der Methode wurden für mehrere Urankonzentrationen je 10 Kontrollbestimmungen durchgeführt. Der mittlere Fehler der Einzelwerte ist in jedem Fall kleiner als ± 5 %. Im Konzentrationsbereich von 0,1—1 μgU/ml sind die Abweichungen am geringsten.

Bei Versuchen, diese Grundlösung analytisch anzuwenden, ergaben sich jedoch oft Störungen. Das Uran wurde in der unten näher beschriebenen Weise — Extraktion mit Tri-n-butylphosphat, Rückextraktion

mit Wasser, Eindampfen und Aufnehmen mit der Grundlösung — abgetrennt. Die unter diesen Bedingungen erhaltenen Stufen waren zum großen Teil schräg und schlecht auswertbar. Es ist möglich, daß hierfür verschleppte Spuren der organischen Phase oder deren Zersetzungsprodukte verantwortlich sind. Diese Störungen wurden bei dem im folgenden Abschnitt behandelten Verfahren von LEGGE[14] nicht beobachtet.

Die polarographische Uranbestimmung unter Ausnutzung der katalytischen Nitratwelle ist in jeder Weise empfindlich: Im erwünschten Sinne, was die Nachweisgrenze betrifft, im unerwünschten Sinne durch ihre Anfälligkeit gegen Störungen. Das Verfahren ist nach unserer Meinung für Serienbestimmungen nicht zu empfehlen, zumal die im nächsten Abschnitt behandelte, wesentlich weniger störanfällige Methode von LEGGE[14] ausreicht, um technisch interessante Urangehalte zu erfassen. In zwei kürzlich erschienenen Veröffentlichungen gehen HABASHI[4] sowie JANGG, OCHSENFELD u. HABASHI[10] auf ähnliche Schwierigkeiten bei der Uranbestimmung unter Ausnutzung der katalytischen Nitratwelle ein; zugleich werden Möglichkeiten angegeben, diese Störungen auszuschalten.

IV. Die polarographische Uranbestimmung nach der Methode von LEGGE[14]

Zur Bestimmung von Urankonzentrationen von mehr als 5 μgU/ml wurde das Verfahren von LEGGE[14] angewendet. Der Grundelektrolyt hat die Zusammensetzung 0,9 m Schwefelsäure, 0,5 m Oxalsäure, 0,015% Gelatine und 0,1 Vol-% Salzsäure.

Mit dieser Grundlösung konnten wir 5 μgU/ml bis 5 mgU/ml bestimmen. Diese Empfindlichkeit ist recht gut. MILNER u. NUNN[17] fanden z. B. bei Benutzung des Square-Wave-Polarographen eine untere Grenze der Bestimmbarkeit von 10 μgU/ml. — Das Halbstufenpotential lag bei —0,23 Volt, die Stufen zeigten alle einen waagerechten Grenzstrom und waren gut auswertbar. Einige Beispiele gibt Abb. 2.

Das Polarogramm der Grundlösung zeigt, bei 0 Volt beginnend, zunächst einen geringen Anstieg, der sich besonders bei größeren Empfindlichkeiten bemerkbar macht und von LEGGE nicht beobachtet worden ist. Dieser Anstieg tritt auch in Polarogrammen mit einer Uranstufe auf. Die Stufen sind trotzdem auswertbar. Es entsteht jedoch kein Fehler, wenn man das Polarogramm bei —0,1 Volt anstatt bei 0 Volt beginnt und den Grenzstrom gegen die Schreibernullinie vermißt.

Die Eichkurven sind im angegebenen Konzentrationsbereich linear. Der Fehler einer Einzelmessung beträgt im Durchschnitt 3%. Bei kleinen Stufenhöhen sind die Abweichungen etwas größer (maximal 5%).

V. Die polarographische Uranbestimmung in nichtwäßrigen Lösungen

Soll die polarographische Bestimmung des Urans direkt in der Extraktionslösung erfolgen, so ist eine Verdünnung der organischen Phase

notwendig. Dazu werden polare Lösungsmittel mit einer möglichst großen Dielektrizitätskonstanten verwendet, um Ionisation und Leitfähigkeit der Lösung zu sichern.

RODDEN[18] verdünnt den TBP-Extrakt mindestens im Verhältnis von 1 + 4 Vol-Teilen mit Eisessig, der 2 Vol-% Wasser enthält. Eine Konzentration von 0,25 m an Ammoniumacetat wird empfohlen. Als Bezugs-

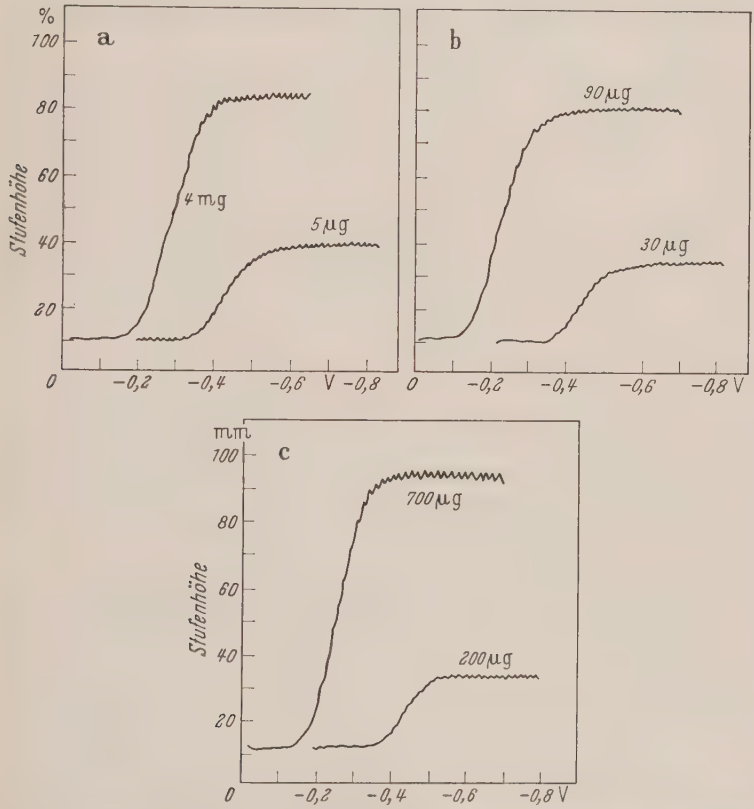

Abb. 2 a—c. Beispiele für die nach der Methode von LEGGE bei verschiedenen Urankonzentrationen erhaltenen Polarogramme. Grundlösung: 0,9 m Schwefelsäure, 0,5 m Oxalsäure, 0,015% Gelatine, 0,1 Vol-% Salzsäure. Die Stufen sind um 0,2 V gegeneinander verschoben. a 4 mg: $E = 200$; $D = 2$; 5 µg: $E = 1$; $D = 4$; $K = 90$. b $E = 5$; $D = 4$; $K = 70$. c $E = 30$; $D = 2$

elektrode dient Bodenquecksilber. Unter diesen Bedingungen hat RODDEN gute Stufen erhalten. FISHER u. THOMASON[2] verwenden zur Extraktion 30 Vol-% TBP in Kerosin oder Isopropyläther. Als Bezugselektrode benutzen sie eine ges. Kalomelelektrode mit einem Agar-KNO_3-Bügel. Gute Stufen werden nach Angabe der Verff. nur bei TBP-Isopropyläther erhalten, und zwar mit Äthanol-HNO_3 oder Eisessig-$LiClO_4$ als Verdünnungsmittel.

Bei unseren Versuchen wurden TBP (unverdünnt), TBP-Diisopropyläther (30 : 70 Vol-%) und TBP-Benzol (30 : 70 Vol-%) als Extraktionsmittel verwendet. Das Uran wurde aus 2 m salpetersaurer Lösung extrahiert und die organische Phase nach ihrer Abtrennung zentrifugiert. Eisessig, Dioxan, Tetrahydrofuran, Essigester, Alkohol, Alkohol-Eisessig, Alkohol-Eisessig-Essigester, Alkohol-Wasser, sowie TBP mit Ammoniumacetat, Salpetersäure, $LiNO_3$, LiCl und $LiClO_4$ wurden auf ihre Brauchbarkeit als Zusatzelektrolyt untersucht. Als Gegenelektrode diente wieder die Quecksilberbodenelektrode.

Mit unverdünntem TBP als Extraktionsmittel erhielten wir unter den Bedingungen von RODDEN[19] auswertbare Stufen, jedoch mit schrägem Grund- und Grenzstrom (Abb. 3a). Auswertbare Stufen (Abb. 3b u. 3c) ergaben sich ebenfalls bei der Verdünnung durch Eisessig (3—7 Vol-Teile)-Äthanol (1 Vol-Teil) und Zusatz von 0,25 m $LiNO_3$($E_{1/2} \approx -0{,}45$ V) oder $LiClO_4$ ($E_{1/2} \approx -0{,}35$ V). Je Vol-Teil TBP muß mindestens 1 Vol-Teil Verdünnungsmittel zugesetzt werden, falls mit $LiNO_3$ gearbeitet wird. $LiClO_4$ erfordert mindestens 3 Vol-Teile Verdünnungsmittel. Durch stärkere Verdünnungen wird die Stufenform nicht verbessert.

Mit TBP-Diisopropyläther (30 : 70 Vol-%) als Extraktionsmittel wurden mit allen erwähnten Zusatzelektrolyten schlechte oder gar keine Stufen beobachtet. Eine Verdünnung mit einem Gemisch aus gleichen Volumina Äthanol-Wasser (FISHER u. THOMASON[2]) erwies sich als nicht durchführbar, da sich sofort eine Phasentrennung ergab.

Für TBP-Benzol (30 : 70 Vol-%) als Extraktionsmittel ist ein Gemisch aus Eisessig-Alkohol mit $LiClO_4$ und LiCl als Zusatzelektrolyt geeignet. Der Wassergehalt des verwendeten Eisessigs scheint dabei von großem Einfluß zu sein. Verwendet man wasserfreien Eisessig, werden keine oder nur schlechte Stufen erhalten, und es treten Maxima auf. Die Polarographie in völlig wasserfreien Lösungen erfordert spezielle Bezugselektroden. Bei einem Wassergehalt des Eisessigs von mehr als 5% erfolgt schon nach einer Berührungsdauer von 10—15 min ein Angriff auf das Quecksilber der Elektrode. Die Anwesenheit von Äthanol scheint den Angriff herabzusetzen. Als zweckmäßig erwies sich ein Wassergehalt von 2%. Eine Entlüftung von 15 min Dauer ist notwendig.

Folgender Zusatzelektrolyt, der sich als am besten erwies, wurde näher untersucht: 2 Vol.-Teile Eisessig mit 2 Vol-% Wasser, 0,25 m an $LiClO_4$; 1 Vol-Teil Äthanol, 0,25 m an $LiClO_4$; 1 Vol.-Teil Äthanol, 0,25 m an LiCl. Die Eisessig- und Äthanollösung werden am besten getrennt aufbewahrt und kurz vor dem Gebrauch zusammengegeben. Stehen sie nach dem Zusammengeben mehrere Tage, so können im Polarogramm Störungen auftreten.

Je 1 ml Extrakt wurde mit 2—9 ml Verdünnungsmittel versetzt. In diesem Bereich zeigte sich keine Veränderung der Stufenform und -höhe. Einige Polarogramme, erhalten bei einer Verdünnung von 1 Vol-Teil Extraktionsmittel mit 4 Vol-Teilen Verdünnungsmittel, sind in Abb. 4 wiedergegeben. Bei dieser Verdünnung ist die Eichkurve — Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Urankonzentration — im Bereich von 10 bis 100 μgU/ml der polarographierten Lösung linear. Die Fehler betragen maximal 4%. Bestimmbar sind noch 10 μg U/ml der polarographierten

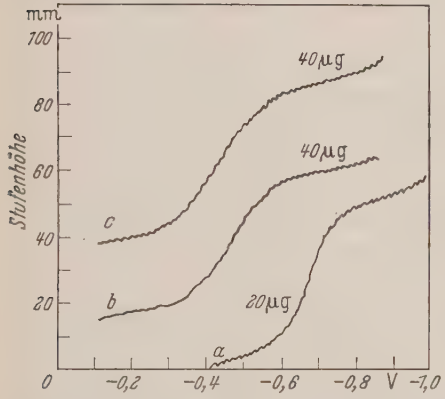

Abb. 3

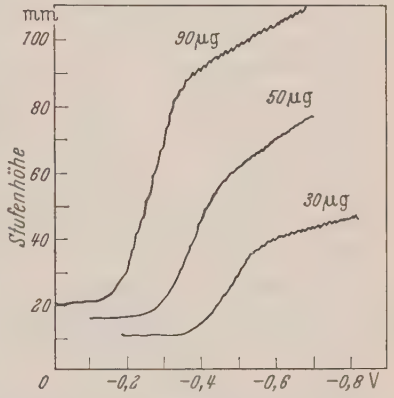

Abb. 4

Abb. 3. Polarogramme von Uran in nichtwäßrigen Lösungen. Extraktionsmittel: TBP (100%), Verdünnungsmittel: *a* Eisessig, 0,25 m an Ammoniumacetat, *b* Eisessig (3 Vol-Teile)-Äthanol (1 Vol-Teil), 0,25 m an $LiNO_3$, *c* Eisessig (7 Vol-Teile)-Äthanol (1 Vol-Teil), 0,25 m an $LiNO_3$. *a* $E = 5$; $D = 4$; $K = 120$. *b,c* $E = 3$; $D = 4$; $K = 120$

Abb. 4. Polarogramme von Uran in nichtwäßriger Lösung. Extraktionsmittel: 30:70 Vol-% TBP-Benzol, Zusatzelektrolyt: 2 Vol-Teile Eisessig mit 2 Vol-% Wasser, 0,25 m an $LiClO_4$; 1 Vol-Teil Äthanol, 0,25 m an $LiClO_4$; 1 Vol-Teil Äthanol, 0,25 m an LiCl. Verdünnungsverhältnis: 1 + 4. Die Stufen sind um 0,1 V gegeneinander versetzt. $E = 3$; $D = 4$; $K = 120$

Lösung, dies entspricht bei einer Verdünnung 1+2 30 μg U/ml TBP-Benzol. Die Methode ist demnach etwas weniger empfindlich als das Verfahren von Legge[14].

VI. Extraktion des Urans mit Tri-n-butylphosphat

Zur technischen Urangewinnung wird heute vielfach die Extraktion mit Tri-n-butylphosphat (TBP) benutzt, ein Verfahren, das auch analytisch angewendet wird[2,3]. Im allgemeinen wird das TBP mit einem Lösungsmittel verdünnt, um die Viscosität und die Dichte der organischen Phase herabzusetzen und eine bessere Phasentrennung zu erreichen. Aus der organischen Phase kann das Uran mit Wasser zurückextrahiert werden.

Für die eigenen Versuche wurde Benzol als Verdünnungsmittel benutzt. Folgende optimale Bedingungen wurden gefunden:

Das Uran wird einmal 2 min mit dem gleichen Volumen an TBP-Benzol (30:70 Vol-%) — z. B. 3 ml — extrahiert. Die organische Phase wird mit dem Vierfachen ihres Volumens an Benzol — z. B. 12 ml — verdünnt, sodann wird zweimal je 1 min mit dem halben Volumen der organischen Phase an Wasser — z. B. 7,5 ml — zurückextrahiert. Die wäßrigen Lösungen werden vereinigt, eingedampft, mit der Grundlösung aufgenommen und polarographiert. Es ist zweckmäßig, die organische Phase nach ihrer Abtrennung 5—10 min zu zentrifugieren, um kleine, in der organischen Phase verbleibende Wassertröpfchen zu entfernen. Auch nach der Extraktion des Urans aus Lösungen mit höheren Salpetersäurekonzentrationen reicht ein zweimaliges Rückextrahieren mit Wasser aus, wie an einigen Versuchen mit 10 m Salpetersäure festgestellt werden konnte. Versuche, das Uran mit der Grundlösung selbst zurückzuextrahieren und anschließend sofort zu polarographieren, verliefen erfolglos.

Unter den angegebenen Versuchsbedingungen wurde die Abhängigkeit der Uranextraktion von der Salpetersäurekonzentration untersucht. In Abb. 5, Kurve A, ist das Ergebnis wiedergegeben. Die Kurve zeigt ein Maximum bei einer Salpetersäurekonzentration, die zwischen 2 m und 5 m HNO_3 liegt. Hier werden 97—100% des Urans extrahiert. Erklärungen für das Auftreten dieses Maximums finden sich bei McKAY[15].

Einfluß von F^- und Fe^{3+} auf die Extraktion und die anschließende polarographische Bestimmung. Bei 100 μg/U geben bis zu 10 mg F^- in 4 m Salpetersäure keine Störung. Fe^{3+} stört die polarographische Bestimmung; z. B. ergeben schon 1—10 μg Fe^{3+} neben 100 μg/U Veränderungen der Stufenform und zu hohe Uranwerte, neben 100 μg Fe^{3+} werden keine Stufen erhalten. Durch die Extraktion aus maximal 4 m Salpetersäure sind jedoch 100 μg U auch bei Gegenwart von 10 mg Fe^{3+} einwandfrei zu bestimmen.

VII. Analyse phosphathaltiger Uranlösungen

Größere Phosphatkonzentrationen stören die Uranextraktion nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren, wie Abb. 5 zeigt. Die Kurve weist ein ziemlich steiles Maximum bei 6 m Salpetersäure auf. Bei dieser Säurekonzentration werden etwa 85% des Urans extrahiert. Eine Erhöhung der TBP-Konzentration bis zur Anwendung von unverdünntem TBP bringt keine Verbesserung. Fe^{3+} wird aus 6 m Salpetersäure ebenfalls extrahiert und stört, wie angegeben, die polarographische Uranbestimmung. Da die Uranabtrennung aus Phosphaten durch TBP-Extraktion aus 6 m salpetersaurer Lösung nicht günstig erschien, wurde nach einem besseren Weg gesucht.

Es wurde zunächst versucht, eine Abtrennung durch Adsorption des Urans aus starker Salzsäure an einem Anionenaustauscher[13] durchzuführen. Wir benutzten Dowex 2, 20—50 mesh, in der Cl^--Form und gaben die UO_2^{2+}-Lösung in 9 m Salzsäure auf. Eluiert wurde, nach Waschen mit 9 m Salzsäure, mit 0,2 m Salzsäure. Es zeigte sich, daß Uran zu etwa 99% adsorbiert wird, während PO_4^{3-} und F^- die Säule passieren. Die vollständige Elution des Urans macht jedoch Schwierigkeiten. Zudem begleitet Eisen das Uran und muß durch eine zusätzliche Extraktion entfernt werden. Einige der in Tab. 2 wiedergegebenen Analysen sind auf diese Weise

durchgeführt worden. Zur Korrektur der nicht quantitativen Ausbeute bei der Trennung wurde vor der Analyse eine bekannte ^{233}U-Aktivität zugesetzt und auf Grund der wiedergefundenen Aktivität — die Ausbeuten lagen im Mittel bei 85% — wurden die polarographisch gefundenen Uranmengen korrigiert.

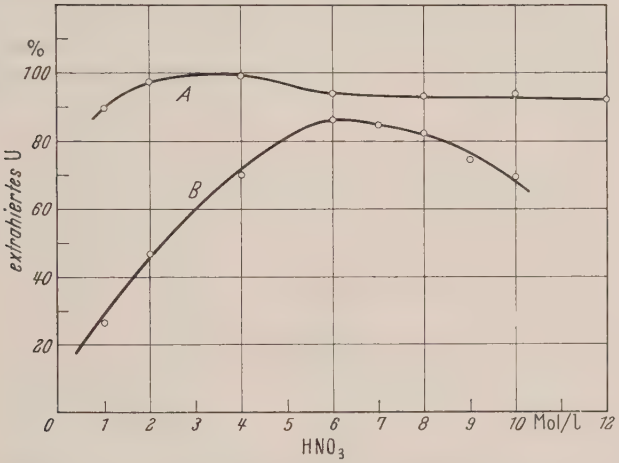

Abb. 5. Extraktion von Uran durch Tri-n-butylphosphat-Benzol (30:70 Vol-%) in Abhängigkeit von der HNO_3-Konzentration. *A* Extraktion aus reiner Salpetersäure, *B* aus einer etwa 1 m Phosphatlösung + Salpetersäure

Brauchbar dagegen ist die TBP-Extraktion des Urans unter Anwendung von Aussalzmitteln. Da die Behinderung der Uranextraktion durch Phosphat auf einer Komplexbildung beruhen dürfte, wurden Kationen

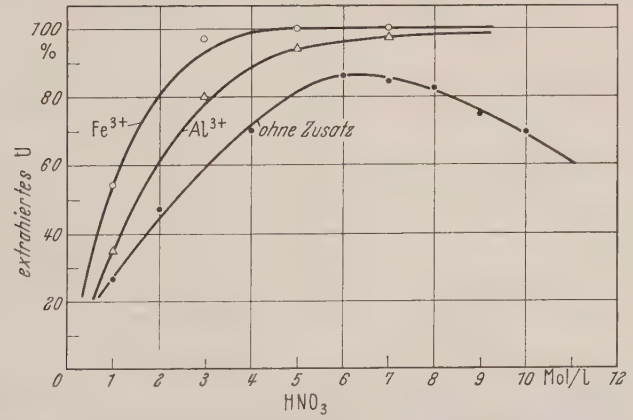

Abb. 6. Extraktion von 100 μg Uran aus phosphathaltiger Lösung durch TBP-Benzol (30:70 Vol-%) in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration. Zusammensetzung der Lösung: 0,7 m PO_4^{3-}, 0,2 m Fe^{3+} bzw. Al^{3+}

(Fe^{3+} bzw. Al^{3+}) zugesetzt, die ihrerseits Phosphat komplex binden. Abb. 6 zeigt den Einfluß der Salpetersäurekonzentration auf die Extraktion aus phosphathaltiger Lösung bei Gegenwart von Fe^{3+} oder Al^{3+}.

Die Wirkung von Fe^{3+} bzw. Al^{3+} im beabsichtigten Sinne ist deutlich. In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Salpetersäurekonzentration konstant gehalten (4 m) und die Fe^{3+}- bzw. Al^{3+}-Konzentration variiert (Abb. 7).

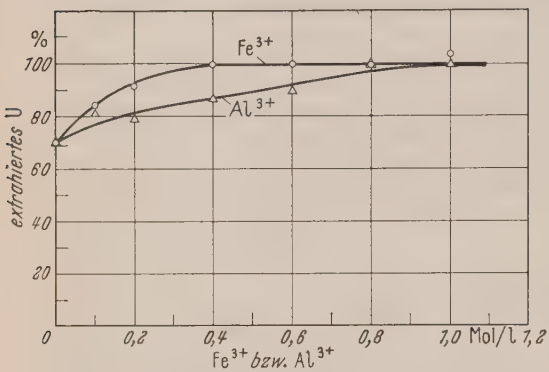

Abb. 7. Extraktion von 100 µg U aus phosphathaltiger Lösung durch TBP-Benzol (30:70 Vol-%) in Abhängigkeit von der Fe^{3+}- bzw. Al^{3+}-Konzentration. Zusammensetzung der Lösung: 4 m HNO_3, 0,7 m PO_4^{3-}

Aus Abb. 6 und 7 folgt, daß Eisen(III) geeigneter ist als Aluminium. Eisen hat allerdings den Nachteil, daß es die polarographische Uranbestimmung stört; bei sauberem Arbeiten wird jedoch das Uran auch vom Eisen quantitativ abgetrennt.

Um bei unterschiedlichem Phosphatgehalt der Analysenlösung das für eine quantitative Extraktion notwendige Fe^{3+} : PO_4^{3-}-Verhältnis abschätzen zu können, wurde bei konstantem Eisengehalt der Lösung die Phosphatmenge variiert. Das Ergebnis zeigt Abb. 8. Danach ist die Extraktion bei einem Fe^{3+} : PO_4^{3-}-Verhältnis von $\geqslant 1 : 2{,}5$ quantitativ, mit zunehmender Phosphatmenge nimmt die Uranextraktion ab. Für die Praxis sollte man danach ein Verhältnis Fe^{3+} : PO_4^{3-} $\geqslant 1 : 2$ wählen. Nach Abschluß der Untersuchung wurde uns eine Arbeit von BAXMAN[1] zugänglich, der die Extraktion von UO_2^{2+} durch TBP aus phosphorsauren Lösungen bei Gegenwart von Ca^{2+}, Cu^{2+} und Fe^{3+} untersuchte. Die Ergebnisse stimmen — soweit sie vergleichbar sind — mit den von uns erhaltenen gut überein. Von den untersuchten Zusätzen ergab nur Fe^{3+} eine quantitative Uranextraktion.

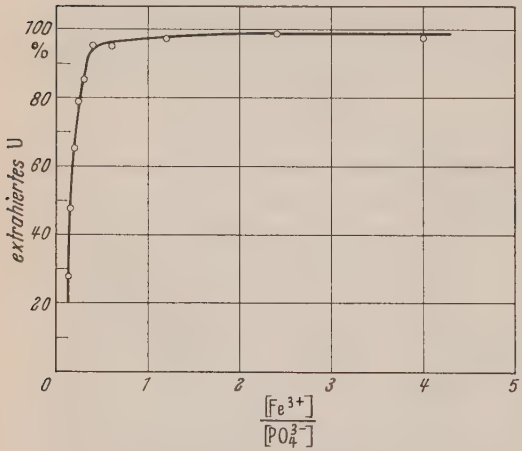

Abb. 8. Extraktion von 400 µg Uran aus 4 m Salpetersäure in Abhängigkeit vom Verhältnis Fe^{3+}:PO_4^{3-}. Vorgegeben: 1,2 mMol Fe^{3+} [als $Fe(NO_3)_3$] in 3 ml Lösung

Auf Grund unserer Untersuchungen empfehlen wir folgende *Arbeitsweise für die Uranbestimmung in phosphathaltigen Materialien.*

Die Einwaagen der Analysensubstanzen werden so gewählt, daß 100 μg bis 1 mg Uran zu erwarten sind. Die Proben werden mit Königswasser abgeraucht (die Monazitsande werden mit Natriumperoxyd aufgeschlossen), mit etwa 5 m Salpetersäure aufgenommen und vom Ungelösten abzentrifugiert. Die Rückstände werden wiederholt mit Salpetersäure gewaschen und abzentrifugiert. Die vereinigten Lösungen werden zur Trockne gedampft und je nach der Menge der Probe mit 3—10 ml 4 m Salpetersäure aufgenommen. Zu den Phosphaten wird soviel $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ zugegeben, daß das Verhältnis $Fe^{3+}:PO_4^{3-}$ (berechnet für 35% P_2O_5) etwa 1:2 beträgt. Die Lösungen der übrigen Proben werden je nach der Einwaage 0,2—0,4 m an

Tabelle 1. *Polarographisch bestimmte Urangehalte in 7 Proben des National Bureau of Standards nach Abtrennung des Urans durch TBP-Extraktion*

NBS-Nr.	Substanz	Einwaage g	U gefunden µg	U gefunden %	Mittelwert %	NBS-Wert %	nachgewiesen %
3—A	Pechblende*	0,0234	795	3,31	$3{,}33_5$	3,67	91
		0,0183	615	3,36			
7	Monazitsand	0,1053	319	0,30	$0{,}30_5$	0,32	95
		0,1002	314	0,31			
4	Carnotit	0,3749	556	0,15	0,15	0,15	100
		0,3695	541	0,15			
5	Carnotit	0,3292	280	0,085	0,084	0,093	90
		1,9294	1600	0,083			
79	Th-Erz*	0,3925	144	0,037	$0{,}037_5$	0,04	94
		0,3650	139	0,038			
1	Phosphat	1,0593	263	0,025	$0{,}025_5$	0,025	102
		1,2930	335	0,026			
47	Pechblende*	2,0554	185	0,0090	0,0091	0,01	91
		1,8927	175	0,0092			

Alle Proben bis auf Nr. 47 sind Analysenstandards, letztere ist ein Zählstandard mit weniger genau bekanntem Urangehalt. * verdünnt mit Dunit.

Fe^{3+} gemacht. Sodann werden die Proben mit dem gleichen Volumen an TBP-Benzol (30:70 Vol-%) einmal 2 min extrahiert, die organische Phase wird abgetrennt und 5—10 min zentrifugiert. Die organische Phase wird dann mit dem vierfachen Volumen an Benzol verdünnt und zweimal mit je dem halben Volumen (der jetzt vorliegenden organischen Phase) an Wasser zurückextrahiert. Die wäßrigen Phasen werden vereinigt, eingedampft, der Rückstand wird mit 1 ml der Grundlösung aufgenommen und nach Legge[14] polarographiert. An Hand der Eichkurve kann dann aus der Stufenhöhe die Uranmenge angegeben werden.

Es muß ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß nach dem Zentrifugieren ein sorgfältiges Abgießen der organischen Phase von den Resten der wäßrigen Phase erforderlich ist. Andernfalls wird mit der wäßrigen Phase Fe^{3+} verschleppt, das die Polarographie empfindlich stört oder unmöglich macht. Bei einiger Übung ist eine saubere Trennung jedoch ohne Schwierigkeiten zu erzielen.

Unter den vorstehend angegebenen optimalen Arbeitsbedingungen haben wir Uran aus 7 Proben des National Bureau of Standards und 3 Rohphosphaten abgetrennt und polarographisch bestimmt.

Wie die Werte der Tab. 1 zeigen, schwanken die gefundenen Uranmengen zwischen etwa 90 und 100% (im Mittel 95%) der vom National Bureau of Standards angegebenen Werte.

In Tab. 2 sind die Analysenergebnisse von 3 Rohphosphaten angeführt. Die Bezugswerte wurden nach Abtrennung des Urans über Ionenaustauscher unter Anwendung der Verdünnungsanalyse gewonnen. Die Abweichungen zwischen den beiden Verfahren werden verständlich, wenn man berücksichtigt, daß beide mit etwa $\pm 10\%$ Fehler behaftet

Tabelle 2. *Polarographisch bestimmte Urangehalte in 3 Rohphosphaten, a) nach der Abtrennung durch TBP-Extraktion, b) nach der Abtrennung über Anionenaustauscher unter Anwendung der Verdünnungsanalyse. Substanz: Marokko-Phosphat*

Nr.	Einwaage	a U gefunden		a Mittelwert	b Verdünnungsanalyse	Differenz
	g	µg	%	%	%	%
29	1,8952	206	0,011	0,011	0,013	15
	1,8796	201	0,011			
30	2,0733	206	0,010	$0{,}010_5$	0,011	5
	1,5922	175	0,011			
31	1,9470	227	0,012	0,012	0,014	14
	1,9681	227	0,012			

sind. Bei der Verdünnungsanalyse ist der Fehler wahrscheinlich sogar etwas höher.

Das beschriebene Verfahren zur Uranbestimmung — Abtrennung durch TBP-Extraktion und polarographische Bestimmung nach LEGGE[14] — ist mit geringem Aufwand durchzuführen. Die Genauigkeit dürfte im allgemeinen den praktischen Anforderungen genügen. Bei der Durchführung von zwei Parallelbestimmungen dürfte der Mittelwert bei $95 \pm 5\%$ des wahren Wertes liegen. Bei Serienbestimmungen können auf diese Weise 10 Analysen je Arbeitstag durchgeführt werden. Die Einwaagen können ohne weiteres um eine Zehnerpotenz verkleinert werden, wenn man die polarographische Bestimmung im Bereich von 10—100 µgU/ml durchführt. Andererseits ist es ohne Schwierigkeiten möglich, bei 1 g Einwaage Gehalte von $10^{-3}\%$ U (= 10 µg) zu bestimmen.

Zusammenfassung

Es wurde versucht, das Verfahren von HECHT u. Mitarb. zur polarographischen Uranbestimmung unter Ausnutzung der katalytischen Nitratwelle zu reproduzieren. Unter den von uns angewandten Versuchsbedingungen verliefen diese Versuche negativ. Durch Versuche wurde eine Grundlösung aus Salpetersäure, Schwefelsäure und Methylrot ermittelt, die es gestattet, 0,05—5 µgU/ml polarographisch zu bestimmen.

Die katalytische Nitratwelle wird jedoch leicht gestört und eignet sich kaum zur Serienbestimmung kleiner Uranmengen.

Zur Bestimmung von 5 μg bis 5 mg U/ml wurde das Verfahren von Legge (Grundlösung: 0,9 m Schwefelsäure, 0,5 m Oxalsäure, 0,015% Gelatine und 0,1 Vol-% Salzsäure) angewendet, das sich gut bewährte. Es wurden ferner einige Versuche zur polarographischen Uranbestimmung in nichtwäßrigen Lösungen durchgeführt. Unter Zusatz von Alkohol-Eisessig mit LiCl und $LiClO_4$ als Leitsalz zur Extraktionslösung (Tri-n-butylphosphat-Benzol) konnten 10—100 μgU/ml der Endlösung bestimmt werden.

Zur Trennung von störenden Bestandteilen, z. B. Fe^{3+}, kann das Uran aus salpetersaurer Lösung mit Tri-n-butylphosphat extrahiert werden. Die Abtrennung des Urans aus Phosphatlösungen wird durch Komplexbildung erschwert. Die Extraktion mit Tri-n-butylphosphat wurde unter Anwendung von Al^{3+} und Fe^{3+} als Komplexmittel für das Phosphat untersucht und eine Möglichkeit zur quantitativen Abtrennung gezeigt. Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung kleiner Urangehalte ($> 10^{-3}$ % U) in phosphathaltigen Mineralien und Rohphosphaten.

Herrn Prof. Dr. F. Strassmann danken wir für sein Interesse und die Förderung der Arbeit, Herrn cand. chem. M. Hollstein für seine Hilfe bei den Extraktionsversuchen und Analysen. Dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für ihre finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Literatur

[1] Baxman, H. R.: AECD — 3746 (1956). — [2] Fisher, D. J., u. P. F. Thomason: Analyt. Chemistry **28**, 1285 (1956); vgl. diese Z. **156**, 153 (1957). — [3] Gresky, A. T.: Zit.[18], Bd. **9**, S. 505. — Flanary, J. R.: Zit.[18], Bd. **9**, S. 528. — [4] Habashi, F.: Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 932. — [5] Hans, W.: Leybold Polarogr. Ber. **2**, 113 (1954). — [6] Harris, W. E., u. I. M. Kolthoff: J. Amer. chem. Soc. **67**, 1484 (1954). — Kolthoff, I. M., u. W. E. Harris: J. Amer. chem. Soc. **68**, 1175 (1946). — [7] Hecht, F., J. Korkisch, R. Patzak u. A. Thiard: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1283; vgl. diese Z. **155**, 56 (1957). — [8] Hecht, F., u. W. Reich-Rohrwig: Mh. Chem. **53/54**, 596 (1929); vgl. diese Z. **88**, 136 (1932). — [9] Herasymenko, P.: Trans. Faraday Soc. **24**, 272 (1928). — [10] Jangg, G., W. Ochsenfeld u. F. Habashi: diese Z. **171**, 27 (1959). — [11] Kendall, J., u. P. M. Gross: J. Amer. chem. Soc. **43**, 1431 (1921). — [12] Kolthoff, I. M., W. E. Harris u. G. Matsuyama: J. Amer. chem. Soc. **66**, 1782 (1944); vgl. diese Z. **129**, 287 (1949). — [13] Kraus, K. A., u. F. Nelson: Zit.[18], Bd. **7**, S. 113. — [14] Legge, D. I.: Analyt. Chemistry **26**, 1617 (1954); vgl. diese Z. **147**, 136 (1955). — [15] McKay, H. A. C.: Zit.[18], Bd. **7**, S. 314. — [16] Meites, L.: Polarographic Techniques, New York 1955. — v. Stackelberg, M.: Polarographische Arbeitsmethoden, Berlin 1956. — [17] Milner, G. W. C., u. J. H. Nunn: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 266 (1959). — [18] Rodden, C. J.: Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 1955, Bd. **8**, S. 199.

Dipl.-Chem. Helmut Menke, Institut für anorganische Chemie und Kernchemie der Universität, Mainz, Saarstraße 21

Aus dem Institut für Silikon- und Fluorkarbon-Chemie Radebeul-Dresden

Über Fluorchemie. IV*

Gas-Flüssigkeits-Chromatographie von Fluorcarbonen

Von
HARALD ROTZSCHE

Mit 10 Textabbildungen

(Eingegangen am 23. Januar 1960)

Für die Analyse von Gasgemengen, Gas-Flüssigkeitsgemischen oder Gemischen verdampfbarer Flüssigkeiten besitzt die Gaschromatographie gegenüber anderen Verfahren wesentliche Vorteile. Bemerkenswert ist vor allem die quantitative Auftrennung sogar von solchen Gas- und Flüssigkeitsgemischen, die Azeotrope bilden oder deren Einzelbestandteile sehr nahe beieinander liegende Siedepunkte besitzen. Deshalb hat die Methode mit besonderem Erfolg dann Anwendung, z. B. bei Kohlenwasserstoffen, gefunden, wenn eine große Zahl von Isomeren und geringe Siedepunktsunterschiede die Analyse mit Hilfe anderer Verfahren erschweren, zumal die Kohlenwasserstoffe wegen ihrer Reaktionsträgheit nur wenig Möglichkeit zur Durchführung analytisch auswertbarer Umsetzungen bieten.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei vielen Fluor-Kohlenstoffverbindungen, bei denen an Stelle der C—H-Bindung die C—F-Bindung getreten ist. Diese Verbindungen sind äußerst beständig und gehen im allgemeinen auch nur schwer chemische Reaktionen ein. Die Anwesenheit von C—F-Bindungen ruft unter Umständen auch eine Festigung vorhandener C—Cl-Bindungen hervor; so kann man z. B. Difluordichlormethan weder hydrolytisch mit NaOH noch mit geschmolzenem Natrium zersetzen. Solche Substanzen lassen sich deshalb durch die Gaschromatographie viel leichter physikalisch als chemisch identifizieren, auch wenn die Siedepunkte der Einzelbestandteile in einem zu untersuchenden Gemisch dicht beieinander liegen oder gar azeotrope Gemische bestehen.

POLLARD u. HARDY[14] untersuchten die Trennung der Freone 11, 12, 13, 21, 22 und 23 (siehe Tab. 1) an den stationären Phasen Dibutylphthalat, Dinonylphthalat, Siliconöl DC 702 und Aktivkohle. Dibutylphthalat verwendeten zum selben Zweck auch CUTHBERTSON[3] und GREEN[5]. Gemische von Freon 11, 12, 13, 21, 22, 31 und 1113 (C_2F_3Cl) untersuchte JANÁK[6] an Silicagel. Dioctylphthalat sowie Aluminiumoxyd verwendete PERCIVAL[13] als stationäre Phase für die Analyse von

* MÜLLER, Rich. u. Mitarb. III. Mitteilung: Die Technik **1**, 543 (1955).

Freon 11-, 12- und 114-Gemischen. Dinonylphthalat, Silicongummi, Siliconfett und Polyäthylenglykol konnte Evans[4] erfolgreich zur Kennzeichnung von Polyfluorcyclohexanen einsetzen. Reed[15] trennte Fluorkohlenstoffe an $Cl(CF_2CFCl)_3$—$CF_2COOC_2H_5$.

Tabelle 1. *Von uns gaschromatographisch untersuchte Fluorcarbone*

Summenformel	Kältemittelbezeichnung*	Siedepunkt (°C)
CHF_3	E 23	— 82,2
CF_3Cl	E 13	— 81,5
C_2F_4	E 1114	— 76,1
CHF_2Cl	E 22	— 40,8
CF_2Cl_2	E 12	— 29,5
C_3F_6	E 1216	— 29,4
C_2F_3Cl	E 1113	— 26,8
CHF_2Br	E 22 B1	— 14,5
C_4F_8 cycl.	E C318	— 5,5
$CHFCl_2$	E 21	+ 8,9
$CFCl_3$	E 11	+ 23,7
CF_2Br_2	E 12 B2	+ 24,5
$C_2F_4Br_2$	E 114 B2	+ 46,4
$C_2F_3Cl_3$	E 113	+ 47,7
$CHFBr_2$	E 21 B2	+ 65
C_2FCl_3	E 1111	+ 71
$C_3F_6Br_2$	E 216 B2	+ 71
C_6F_6		+ 80,5
$C_2H_2F_2Br_2$	E 132a B2	+ 93
$CFBr_3$	E 11 B3	+ 107
Azeotropes Gemisch		
CHF_2Cl (74 Gew.-%)		
CF_2Cl_2 (25 Gew.-%)		— 41,1
Standardsubstanzen		
C_5H_{12} Isopentan		+ 27,9
C_6H_6 Benzol		+ 80,12

* Der Buchstabe E bedeutet „Eskimon", das Warenzeichen der in unserem Institut hergestellten Kältemittel; andere Firmen stellen diese Produkte unter den Namen „Freon", „Isotron", „Frigedohn", „Frigen", „Arcton", „Carrene", „Thermon", „Fluogen" und „Genetron" her. Die einzelnen Kältemittel wurden entsprechend den Vorschlägen des Amerikanischen Vereins der Kälteingenieure (ASRE) beziffert[12].

Apparatives

Für die Untersuchungen verwendeten wir zwei verschiedene Apparaturen. Die von uns selbst gebaute besaß eine in einem Thermostaten befindliche Durchfluß-Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle. Die Trennsäulen bestanden aus U-förmig gebogenem Kupferrohr von 5,2 mm ⌀ und 1,5 m Länge mit einem äußeren Kupfermantel, durch den von dem gleichen Thermostaten her Wasser strömte. Die Temperaturregelung war genauer als ± 0,05° C.

Für die Untersuchungen an Dinonylphthalat (DNP) arbeiteten wir mit einer vom Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Leipzig, entwickelten Apparatur, die eine Durchfluß-Diffusions-Wärmeleitzelle besaß. Die S-förmige,

1,5 m lange Trennsäule befand sich in einem Luftthermostaten, dessen Temperaturschwankungen kleiner als $\pm$ 0,1° C waren. Die Aufzeichnung der Meßwerte übernahm ein 2 mV-Kompensationsschreiber des VEB-Meßgeräte- und Armaturenwerk Magdeburg. Die Probengabe erfolgte mit Injektionsspritzen in ein mit Silicongummi abgedichtetes Proben-Einführsystem. Als Trägergas diente Wasserstoff, dessen Strömungsgeschwindigkeit stets 3,0 l/Std betrug.

Stationäre Phasen

Säule DNP:	20%	Dinonylphthalat auf Sterchamol
Säule CQ:	24%	Cetamoll Qu (chlorierter Äthylphosphorsäureester) auf Sterchamol
Säule DC 703:	31%	Siliconöl DC 703 (Methylphenylsiliconöl) auf Sterchamol
Säule TIB:	12,3%	Triisobutylen auf Kaolin
Säule BC/TIB:	15%	Benzylcyanid gesättigt mit $AgNO_3$ auf Kaolin, dem
	17%	Triisobutylen auf Kaolin nachgeschaltet waren
Säule TPP:	30%	Triphenylphosphat auf Sterchamol

Die Säulenlänge betrug durchweg 1,5 m, lediglich die Säule BC/TIB war 3 m lang.

Zur Testung der Säulen wurden die theoretischen Bodenzahlen ermittelt. Diese sind bekanntlich von der Größe der Retentionsvolumina abhängig und wurden deshalb für Standardsubstanzen bestimmt. Bei Anwendung der Säulen zur Trennung von Gasen wurde dazu Isopentan (KP_{760} 27,9° C), zur Trennung von Flüssigkeiten Benzol verwendet.

Die *Bodenzahlen* wurden nach drei verschiedenen Formeln berechnet.

Nach LITTLEWOOD[9]:

$$N = 2\pi(h \cdot l/a)^2 \qquad \text{Gl. (1)}$$

Nach LITTLEWOOD[8]:

$$N = 5{,}54\,(L/\omega_{1/2})^2 \qquad \text{Gl. (2)}$$

Nach Vapour Phase Chromatography[11]:

$$N = 16\,(x/y)^2. \qquad \text{Gl. (3)}$$

Die Ergebnisse sind in Tab. 2 bzw. 3 zusammengefaßt. N (1), N (2) usw. bedeuten: berechnet nach Gl. (1), (2) usw.

Tabelle 2. *Theoretische Bodenzahlen der Säulen zur Trennung gasförmiger Fluorverbindungen bei 25° C*

Säule	N (1)	N (2)	N (3)
DNP	257	227	200
CQ	96	84	69
DC 703	408	364	355
TIB	772	680	659
BC/TIB	720	634	549

Tabelle 3. *Theoretische Bodenzahlen der Säulen zur Trennung flüssiger Fluorverbindungen bei 90° C*

Säule	N (1)	N (2)	N (3)
DNP	258	225	199
CQ	137	120	117
DC 703	376	330	345
TPP	620	500	494

Die Tafeln zeigen, daß die nach Gl. (1) berechneten Werte N (1) durchweg höher liegen als N (2) und N (3). Auf dem Gaschromato-

Tabelle 4. *Relative effektive Retentionsvolumina V^0_{rel} von bei Zimmertemperatur gasförmigen Fluorverbindungen an verschiedenen stationären Phasen*
(Bezugssubstanz: Isopentan $V^0_{rel} = 1{,}00$, Temperatur von Säule und Zelle 25° C)

Substanz	Stationäre Phase				
	DNP	CQ	DC 703	TIB	BC/TIB
CF_3Cl	0,03	—	0,02	0,01	0,02
CF_2Cl_2	0,18	0,35	0,21	0,12	0,24
$CFCl_3$	1,47	2,83	1,92	0,95	2,26
CHF_3	0,05	—	0,02	—	0,09
CHF_2Cl	0,33	1,00	0,21	0,06	0,76
$CHFCl_2$	2,28	8,25	1,66	0,47	5,13
CF_2Br_2	1,92	4,13	2,12	0,83	3,44
CHF_2Br	0,93	3,26	0,62	0,17	2,06
C_2F_4	0,03	—	0,01	0,01	0,02
C_2F_3Cl	0,15	—	0,16	0,10	0,20
C_3F_6	0,04	—	0,04	0,03	0,06
C_4F_8 cycl.	0,04	—	0,02	0,03	0,06
Isopentan	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Tabelle 5. *Relative effektive Retentionsvolumina V^0_{rel} einiger bei Zimmertemperatur flüssiger Fluorverbindungen an verschiedenen stationären Phasen*
(Bezugssubstanz Benzol $V^0_{rel} = 1{,}00$, Temperatur von Säule und Zelle 90° C)

Substanz	Stationäre Phase			
	DNP	CQ	DC 703	TPP
C_2FCl_3	0,61	0,32	0,60	0,43
$C_2F_3Cl_3$	0,25	0,10	0,20	0,10
$C_2F_4Br_2$	0,28	0,12	0,23	0,15
$C_2H_2F_2Br_2$	1,72	1,86	1,59	1,88
$C_3F_6Br_2$	0,43	0,14	0,39	0,22
C_6F_6	0,72	0,33	0,59	0,47
$CFBr_3$	2,28	2,14	2,66	2,85
$CHFBr_2$	0,96	0,95	0,75	1,15
C_6H_6	1,00	1,00	1,00	1,00

Tabelle 6. *Korrigierte Retentionsvolumina je Gramm der stationären Phase V^0_g*
(berechnet für die Bezugssubstanzen)

Stationäre Phase	V_g^0 berechnet für Isopentan bei 25° C [ml · g^{-1}]	V_g^0 berechnet für Benzol bei 90° C [ml · g^{-1}]
DNP	39,8	46
CQ	3,7	33
DC 703	40,0	71
TIB	152,0	
BC/TIB	11,5*	
TPP		75

* Bezogen auf 1 g der Mischung Triisobutylen + Benzylcyanid + $AgNO_3$.

graphie-Symposium in Amsterdam wurde festgestellt, daß Gl. (3) gegenüber anderen Formeln für die Bodenzahl N zumindest gleichwertig ist. Allerdings kann man die Bodenzahl nach Gl. (2) bequemer und schneller bestimmen. Die bekannte Abhängigkeit der Bodenzahl vom Retentionsvolumen konnte auch hier bestätigt werden. Zum Beispiel fanden wir für die Säule BC/TIB mit Dichlorfluormethan, einer Substanz mit verhältnismäßig großem Retentionsvolumen, einen Wert $N(2) = 885$, während mit Isopentan nur 634 gefunden wurde. Bei Angabe der Zahl der theoretischen Böden sollte deshalb stets die der Berechnung zugrunde gelegte Substanz angeführt werden.

Berechnung der Retentionsvolumina

Es werden folgende Symbole verwendet:

V_R Retentionsvolumen der Substanz R auf die Einspritzstelle bezogen (Ausspülvolumen).

V_L Säulenvolumen, Totvolumen (ermittelt mit einem inerten Gas, hier z. B. Luft, das von der stationären Phase nicht absorbiert wird).

V_R^0 effektives Retentionsvolumen der Substanz R, wobei die Beziehung $V_R^0 = V_R - V_L$ besteht.

V_g^0 korrigiertes Retentionsvolumen je Gramm der stationären Phase. Korrekturen nach LITTLEWOOD[9] wurden für die Retentionszeit $(t_R - t_L)$, für die Strömungsgeschwindigkeit (a Korrektur für Druckabfall in der Säule, b Korrektur für Druckabfall im Strömungsmesser) und für das Gewicht der stationären Phase vorgenommen.

V_{rel}^0 relatives effektives Retentionsvolumen bezogen auf eine Standardsubstanz. Diese Größe ist abgeleitet aus der allgemeinen Beziehung für den Trennfaktor

$$\alpha_{2,1} = \frac{V_{R_1}^0}{V_{R_2}^0} = \frac{p_{0_2} \cdot \gamma_2^0}{p_{0_1} \cdot \gamma_1^0}. \qquad \text{Gl. (4)}$$

Tritt der Sonderfall ein, daß R_2 eine Standardsubstanz kennzeichnet, dann wird $\alpha_{2,1} = V_{rel}^0$.

$$V_{rel}^0 = \frac{V_R^0}{V_{Standard}^0} = \frac{t_R^0}{t_{Standard}^0} = \frac{V_R - V_L}{V_{Standard} - V_L}. \qquad \text{Gl. (5)}$$

KELKER[7] bezeichnet das relative effektive Retentionsvolumen des Stoffes i mit V_{iK}^0, BAYER[1] mit V_{rel}^R.

Auswertung der Ergebnisse

a) Gasförmige Fluorverbindungen

In den Abb. 1—5 sind die Siedepunkte der bei Zimmertemperatur gasförmigen Fluorverbindungen zur graphischen Auswertung gegen die Logarithmen der Retentionsvolumina aufgetragen.

Von der unpolaren Säule Triisobutylen (Abb. 4) werden die Substanzen entsprechend ihren Siedepunkten eluiert. Eine Ausnahme bilden lediglich die drei Verbindungen C_2F_4, C_3F_6 und C_4F_8, die sich auch bei den anderen Säulen von den übrigen Komponenten beträchtlich

unterscheiden. An der Säule DC 703 (Abb. 3) beginnen sich zwei Gruppen von Substanzen voneinander abzuheben, was um so deutlicher wird, je polarer die stationäre Flüssigkeit ist. Die Abstände zwischen den

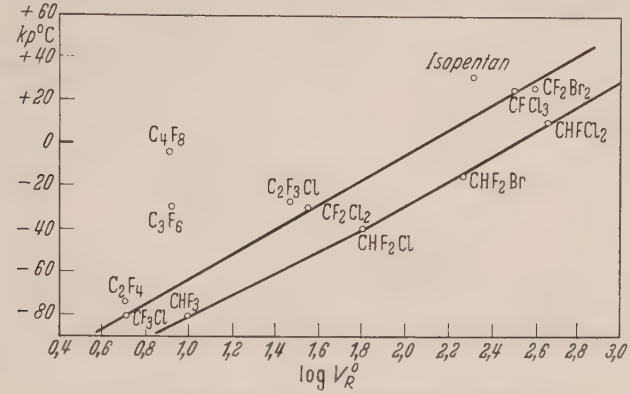

Abb. 1. Säule DNP; 25° C (Siedepunkte gegen log V°_R)

beiden annähernd parallel verlaufenden Geraden werden in der Reihenfolge Siliconöl (Abb. 3) < Dinonylphthalat (Abb. 1) < Cetamoll Qu (Abb. 2) ≈ Benzylcyanid/$AgNO_3$ (Abb. 5) immer größer, d. h. die

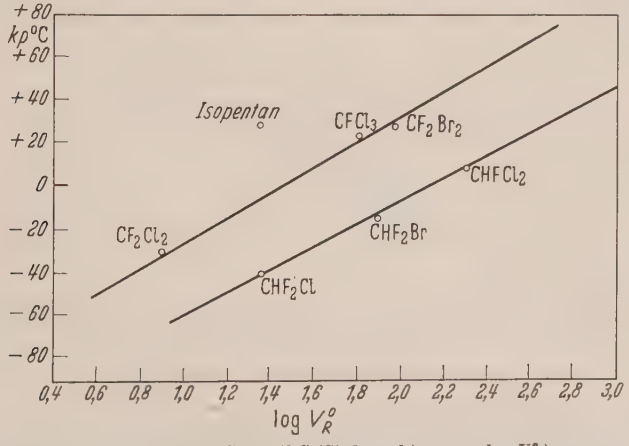

Abb. 2. Säule CQ; 25° C (Siedepunkte gegen log V°_R)

Selektivität für die beiden Substanzgruppen steigt von Säule zu Säule. Man erkennt ferner, daß einmal die wasserstofffreien Halogenkohlenstoffe ($CFCl_3$, CF_2Br_2, CF_2Cl_2, C_2F_3Cl, CF_3Cl), zum anderen die Verbindungen mit einem Wasserstoffatom in der Molekel ($CHFCl_2$, CHF_2Br, CHF_2Cl, CHF_3) zusammengehören. Die letzten werden viel später eluiert, als man nach ihren Siedepunkten annehmen müßte. So wird das um

fast 40° C höher siedende Fluortrichlormethan an der Säule Cetamoll Qu noch vor dem Difluorbrommethan wieder abgegeben (Abb. 2).

Auch POLLARD u. HARDY[14] fanden, daß die Reihenfolge der Eluierung von CH_2Cl_2—$CHCl_3$—CCl_4 von der Polarität der Säule abhängt. Bei

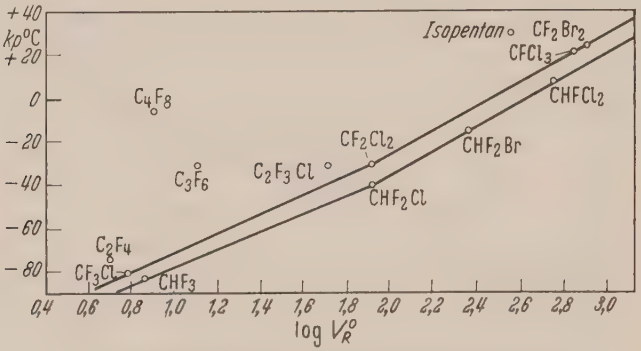

Abb. 3. Säule DC 703; 25° C (Siedepunkte gegen log V_R^0)

der stark polaren Säule Glycerin wird Methylenchlorid sogar noch später als Tetrachlorkohlenstoff eluiert, obwohl jenes 35° C tiefer siedet.

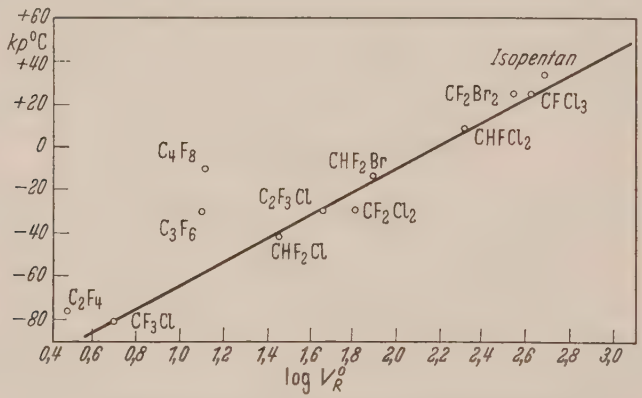

Abb. 4. Säule TIB; 25° C (Siedepunkte gegen log V_R^0)

Wir konnten feststellen, daß eine Inversion, wie sie POLLARD u. HARDY für die Verbindungen CF_2Cl_2—CHF_2Cl an Dinonylphthalat und Dibutylphthalat fanden, bei den sich entsprechenden Substanzen CF_2Br_2—CHF_2Br sogar an stärker polaren Säulen nicht auftritt, daß aber trotzdem das Retentionsvolumen für CHF_2Br größer ist, als man nach dessen Siedepunkt erwarten müßte (Abb. 2).

Erstaunlich ist es, daß $CHFCl_2$ an Dibutylphthalat beträchtlich früher (POLLARD, HARDY[14], CUTHBERTSON[3]), an Dinonylphthalat (Abb. 1) aber

später als das $CFCl_3$ eluiert wird. Auch an unseren anderen polaren Säulen erscheint das $CHFCl_2$ später als das $CFCl_3$ (Abb. 2 u. 5). Es ist bekannt, daß eine C—H-Bindung auf die chemische Reaktionsfähigkeit der betreffenden Verbindungen Einfluß besitzt. So läßt sich $CHCl_3$

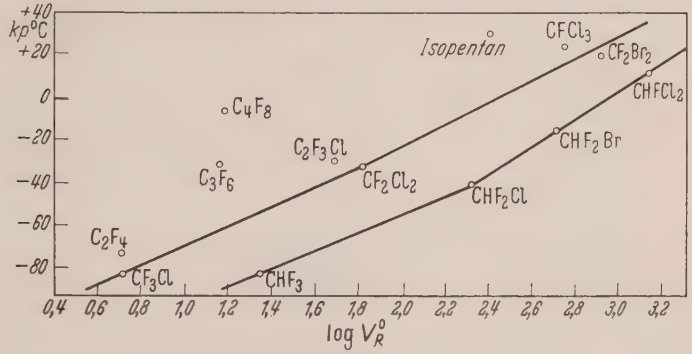

Abb. 5. Säule BC/TIB; 25° C (Siedepunkte gegen log V^0_R)

meistens viel leichter als CCl_4 umsetzen; auch CHF_2Cl ist reaktionsfreudiger als CF_2Cl_2.

Da die H-haltigen Substanzen im wesentlichen nur an polaren Verteilungsflüssigkeiten stark zurückgehalten werden, scheinen die Dipolmomente der zu trennenden Verbindungen eine Rolle zu spielen*.

Tabelle 7. *Dipolmomente einiger halogenierter Methane*

Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$ [dyn$^{1/2}$ · cm^2]	Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$ [dyn$^{1/2}$ · cm^2]
CCl_4	0	$CFCl_3$	0,45
$CHCl_3$	1,10	$CHFCl_2$	1,29
CF_2Cl_2	0,51	CF_2Br_2	1,02
CHF_2Cl	1,40	CHF_2Br	1,50

Aus Tab. 7 sieht man, daß die Dipolmomente der H-haltigen Verbindungen bedeutend größer sind als die der entsprechenden wasserstofffreien Methanabkömmlinge. Es erklärt sich auch, daß das CHF_2Br gegenüber dem CF_2Br_2 nicht so stark zurückgehalten wird, wie das bei den entsprechenden Chlorderivaten der Fall ist, da das CF_2Br_2 im Gegensatz zum CF_2Cl_2 bereits ein Dipolmoment von mehr als 1 Debye besitzt.

Bei Betrachtung der Abb. 1—5 fällt auf, daß außer den ungesättigten Verbindungen (C_2F_4, C_3F_6, C_2F_3Cl) und dem Octafluorcyclobutan noch das CF_2Br_2 etwas aus der Reihe fällt. Um festzustellen, ob das dem E 12 (CF_2Cl_2) entsprechende CF_2Br_2 etwa in die „homologe" Reihe CF_3Cl—CF_2Cl_2—$CFCl_3$ hineingehört, wandten wir das Verfahren von Martin[10] an, der die

* Ausführlichere Untersuchungen darüber sind bei uns im Gange.

Retentionsvolumina an zwei verschiedenen Säulen gegeneinander aufgetragen hat. Man erhält so bei Benutzung proportionaler Maßstäbe für homologe Reihen chromatographierter Substanzen durch den Nullpunkt gehende Geraden. Statt V_R^0 trugen wir die relativen effektiven, auf Isopentan bezogenen Retentionsvolumina gegeneinander auf. Die Abb. 7 zeigt, daß CHF_2Br in die Reihe der wasserstoffhaltigen Chlorfluorkohlenstoffverbindungen hineingehört, während das CF_2Br_2 keiner der beiden Reihen angehört.

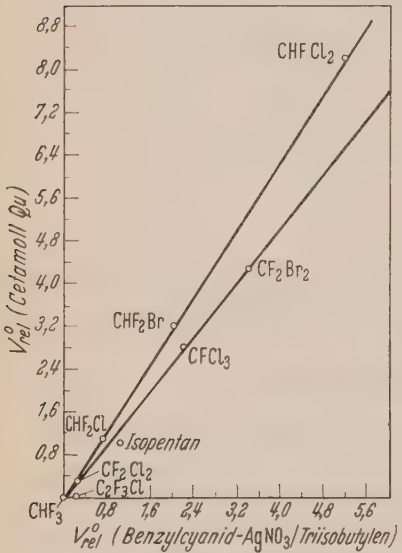

Abb. 6. Relative Retentionsvolumina in Cetamoll Qu gegen relative Retentionsvolumina in Benzylcyanid-$AgNO_3$/Triisobutylen; 25°C

Den beiden Abb. 6 u. 7 kann man entnehmen, daß es vorteilhafter ist, eine polare mit einer unpolaren Säule zu vergleichen, da dadurch die keiner homologen Reihe angehörenden Substanzen viel leichter erkannt werden können, als beim Vergleich zweier Säulen von gleicher Polarität.

b) Flüssige Fluorkohlenstoffverbindungen

Die Retentionswerte der bei Zimmertemperatur flüssigen Fluorverbindungen wurden in der gleichen Weise dargestellt. Die Abb. 8 zeigt die Abhängigkeit der logarithmisch aufgetragenen Retentionsvolumina an der Säule Triphenylphosphat

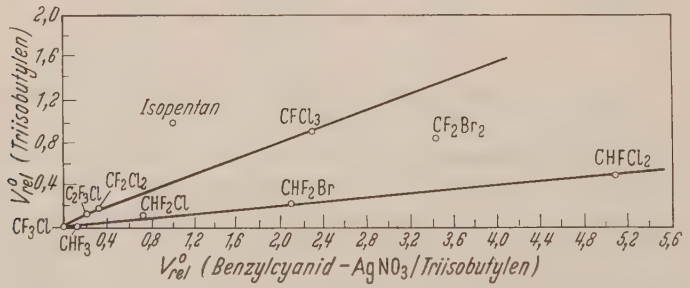

Abb. 7. Relative Retentionsvolumina in Triisobutylen gegen relative Retentionsvolumina in Benzylcyanid-Ag NO_3/Triisobutylen; 25°C

von den Siedepunkten (ähnliche Diagramme erhielten wir mit den anderen stationären Flüssigkeiten). Auf der einen der beiden Geraden liegen die Substanzen $C_2F_4Br_2$, C_6H_6 und $C_2H_2F_2Br_2$ und auf der anderen

$C_2F_3Cl_3$, C_2FCl_3 und $CFBr_3$. Die übrigen Verbindungen fallen nicht auf die Geraden: $C_3F_6Br_2$ und C_6F_6 werden den Siedepunkten nach zu

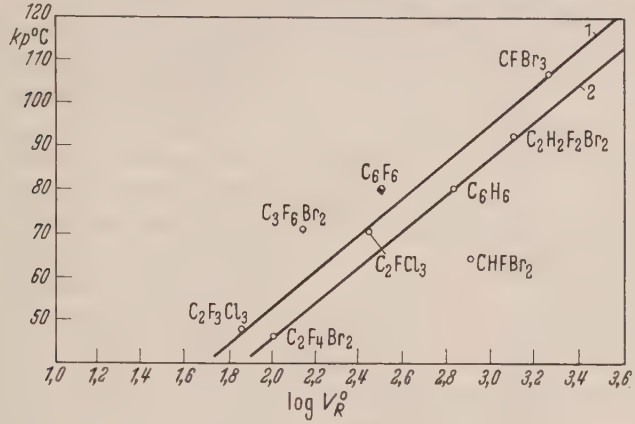

Abb. 8. Säule TPP; 90° C (Siedepunkte gegen log V_K^0)

früh eluiert, während das ein Wasserstoffatom enthaltende $CHFBr_2$ wieder sehr lange in der Säule zurückgehalten wird.

Die auf den Geraden liegenden Werte entsprechen Substanzen, die chemisch sehr wenig ähnlich sind.

Gerade 1:

$F_2C(Cl)-C(F)Cl_2$, $FC(Cl)=CCl_2$ und $FCBr_3$;

Gerade 2:

$F_2C(Br)-C(Br)F_2$, und $F_2C(Br)-C(Br)H_2$

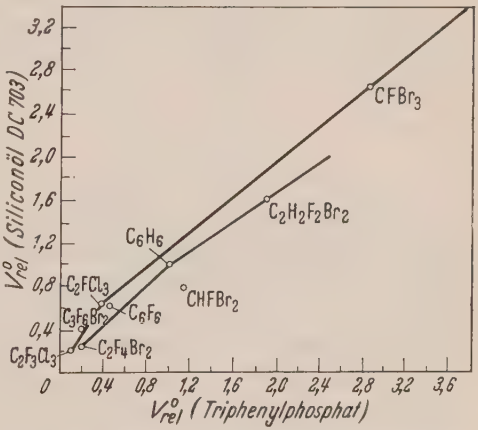

Abb. 9. Relative Retentionsvolumina in Siliconöl DC 703 gegen relative Retentionsvolumina in Triphenylphosphat; 90°C

Es ist deshalb überraschend, daß sich diese Substanzen gaschromatographisch wie „Homologe" verhalten sollen. Zur Überprüfung trugen wir deshalb wieder die relativen Retentionswerte an zwei verschiedenen Säulen gegeneinander auf (Abb. 9). Die Kombination der wenig polaren Siliconöl-Säule mit der stark polaren Säule TPP läßt erkennen, daß die Substanzen $C_2F_3Cl_3$, C_2FCl_3 und $CFBr_3$ einerseits und $C_2F_4Br_2$, C_6H_6 und $C_2H_2F_2Br_2$ andererseits hier nicht auf durch den Nullpunkt gehenden Geraden liegen. Damit ist bewiesen, daß die gefundenen Geraden des

KP/log V_R^0-Diagramms (Abb. 8) rein zufällig sind und nicht deshalb auftreten, weil „homologe" Reihen vorliegen.

Die Abb. 10 schließlich zeigt die Temperaturabhängigkeit der Retentionsvolumina für die Verbindungen $C_2F_4Br_2$, $C_3F_6Br_2$, C_6F_6 und $CHFBr_2$. Zu bemerken ist hier noch, daß die Meßpunkte für 90° C (die mittleren im Diagramm) erst ermittelt wurden, als die Säule DNP schon sehr lange in Betrieb war, während die anderen Daten bereits nach kurzer Betriebsdauer der Säule gemessen worden waren. Trotzdem ist die Abweichung gering, und die Kurven verlaufen linear.

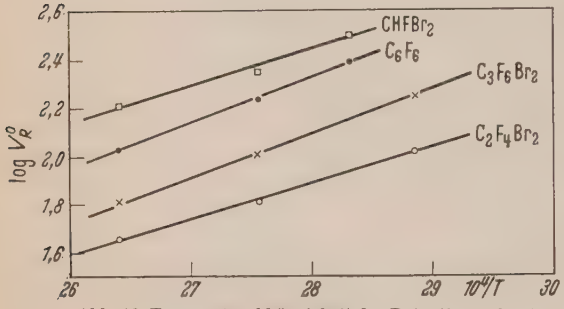

Abb. 10. Temperaturabhängigkeit der Retentionsvolumina (Säule DNP)

Selektivitätskoeffizienten

Aus der Gl. (4), aus der wir bei Anwendung einer Standardsubstanz das relative effektive Retentionsvolumen erhielten, kann man für den besonderen Fall, daß R_1 und R_2 Substanzen mit gleichem Siedepunkt sind, als weitere Größe auch den Selektivitätskoeffizienten σ gewinnen (BAYER[1,2]):

$$\sigma = \frac{V^0_{R_1}}{V^0_{R_2}} = \frac{V^{rel}_{R_1}}{V^{rel}_{R_2}} \qquad KP_{R_1} = KP_{R_2}. \qquad \text{Gl. (6)}$$

Er kennzeichnet den Unterschied zwischen den Retentionsvolumina zweier Substanzen mit gleichem oder nahezu gleichem Siedepunkt. Je mehr der Koeffizient von 1 abweicht, um so besser trennt die Säule. Substanzen mit gleichem Siedepunkt haben immer verschiedene Konstitution, da innerhalb einer homologen Reihe gleiche Siedepunkte nicht vorkommen.

Wir ermittelten diese Koeffizienten auf zwei Wegen:

1. durch Berechnung aus den V_R^0-Werten zweier gleichsiedender Substanzen nach Gl. (6);

2. aus den Abb. 1—5 durch Interpolieren. Den beiden Geraden wurden die Retentionswerte bei verschiedenen Temperaturen entnommen und daraus die Selektivitätskoeffizienten σ durch Division der Retentionsvolumina gebildet (nach BAYER).

Aus den Tab. 8 u. 9 geht hervor, daß man unpolare Säulen mit Erfolg nur für die Trennung chlor- bzw. bromfreier Fluorverbindungen von chlor- bzw. bromhaltigen einsetzen kann, daß aber bei den anderen von

uns untersuchten Fluorverbindungen stark polare Verteilungsflüssigkeiten viel selektiver wirken.

Tabelle 8. *Selektivitätskoeffizienten an verschiedenen stationären Flüssigkeiten*

Substanzpaar	KP_{760} (°C)	Säulentemperatur	Säule	σ
CHF_3	— 82,2	25° C	DNP	2,0
			BC/TIB	4,6
CF_3Cl	— 81,5		DC 703	1,3
CF_2Cl_2	— 29,5	25° C	DNP	4,4
			TIB	4,2
C_3F_6	— 29,4		BC/TIB	4,0
			DC 703	5,8
$CFCl_3$	+ 23,7	25° C	DNP	0,8
			TIB	1,1
CF_2Br_2	+ 24,5		BC/TIB	0,7
			DC 703	0,9
$C_2F_4Br_2$	+ 46,4	90° C	DNP	1,1
			TPP	1,4
$C_2F_3Cl_3$	+ 47,7		DC 703	1,2
C_2FCl_3	+ 71	90° C	DNP	1,4
			TPP	2,0
$C_3F_6Br_2$	+ 71		CQ	2,3
			DC 703	1,6
C_6H_6	+ 80,12	90° C	DNP	1,4
			TPP	2,1
C_6F_6	+ 80,5		CQ	3,0
			DC 703	1,7

Tabelle 9. *Selektivitätskoeffizienten einiger flüssiger Phasen zur Trennung der H-haltigen von den wasserstofffreien Chlor-(bzw. Brom-)fluormethanen*

Stationäre Flüssigkeit	$\sigma_{-82°C}$	$\sigma_{-50°C}$	$\sigma_{-30°C}$	$\sigma_{0°C}$
DNP (25° C)	2,0	2,5		2,8
DC 703 (25° C)	1,3	1,6		1,5
CQ (25° C)			4,8	4,7
BC/TIB (25° C)	4,6	5,6		3,8

Bayer[1] stellte fest, daß Phthalate sich nicht durch besonders gute Selektivitätseigenschaften auszeichnen. Wir können das für unsere Fluorverbindungen bestätigen.

Zusammenfassung

Bei der gaschromatographischen Untersuchung einer Reihe von Fluor-, Fluor-Chlor- und Fluor-Brom-Kohlenstoffverbindungen wurden Wechselwirkungen zwischen den Fluorverbindungen und den stationären Flüssigkeiten festgestellt. Wasserstoffhaltige Verbindungen wurden an polaren

Säulen viel später eluiert, als ihren Siedepunkten nach zu erwarten war; verantwortlich dafür sind die größeren Dipolmomente der wasserstoffhaltigen Halogenmethane. Graphische Darstellungen ließen „homologe" Reihen erkennen und ermöglichten die Berechnung von Selektivitätskoeffizienten.

Den chemischen Werken Hüls AG sind wir für die Überlassung von Triisobutylen zu Dank verpflichtet.

Literatur

[1] Bayer, E.: Angew. Chem. **71**, 299 (1959); vgl. diese Z. **173**, 150 (1960). — [2] Bayer, E.: Angew. Chem. **71**, 407 (1959). — [3] Cuthbertson, F.: J. appl. Chem. **8**, 390 (1958). — [4] Evans, D. E. M.: wie[14]. — [5] Green, S. W.: wie[14]. — [6] Janák, J.: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1045; vgl. diese Z. **154**, 38 (1957). — [7] Kelker, H:. Angew. Chem. **71**, 218 (1959); vgl. diese Z. **172**, 198 (1960). — [8] Littlewood, A. B.: Gas Chromatography 1958, Butterworths Sci. Publ., London 1958. — [9] Littlewood, A. B., C. S. G. Phillips u. D. T. Price: J. chem. Soc. (London) **1955**, 1480; vgl. diese Z. **152**, 215 (1956). — [10] Martin, A. J. P.: Biochemic. J. **52**, 238 (1952). — [11] Nomenclature Recommendations, in [14]. — [12] Normenentwurf in Refrigerating Engng. **65**, 49 (1957). — [13] Percival, W. C.: Analyt. Chemistry **29**, 20 (1957); vgl. diese Z. **159**, 45 (1957/58). — [14] Pollard, F. H., u. C. J. Hardy: in Desty, D. H., u. C. L. A. Harbourn: Vapour Phase Chromatography, Butterworths Sci. Publ., London 1957. — [15] Reed, III, T. M.: Analyt. Chemistry **30**, 221 (1958); vgl. diese Z. **167**, 293 (1959).

Dr. Harald Rotzsche, Institut für Silikon- und Fluorkarbon-Chemie, Analytisches Laboratorium, Radebeul 1, Stalinstraße 35

Polyester als stationäre Phasen in der Gaschromatographie

Von

W. Meyer zu Reckendorf*

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 28. Januar 1960)

Die gaschromatographische Analyse komplexer Gemische flüssiger, polarer Substanzen läßt sich mit den gebräuchlichen stationären Phasen[1,7] nicht zufriedenstellend durchführen. Die Trennwirkung für Verbindungen ähnlicher Siedepunkte, aber verschiedener Molekulargewichte und etwa verschiedener funktioneller Gruppen, reicht in vielen Fällen nicht aus. Die erhaltenen Peaks scheinen zudem häufig recht einheitlich zu sein; bei eingehender Analyse (z. B. durch IR-Spektroskopie) zeigt sich jedoch, daß immer noch Gemische mehrerer Substanzen vorliegen. Hinzu kommt die Einschränkung der Zahl der zur Verfügung

* Die Anregung zu dieser Arbeit erhielt der Verfasser im Laboratorium der Dreiring-Werke KG., Krefeld.

stehenden stationären Phasen durch die erforderliche Temperaturstabilität, da polare Verbindungen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 5—10 C-Atomen zumindest bei einer Temperatur von 150°C untersucht werden müssen.

Eine wesentliche Verbesserung der GC-Analyse gelang nun durch Verwendung von flüssigen Polyestern als stationärer Phase. Diese als Weichmacher verwendeten hochsiedenden und hochviscosen Sub-

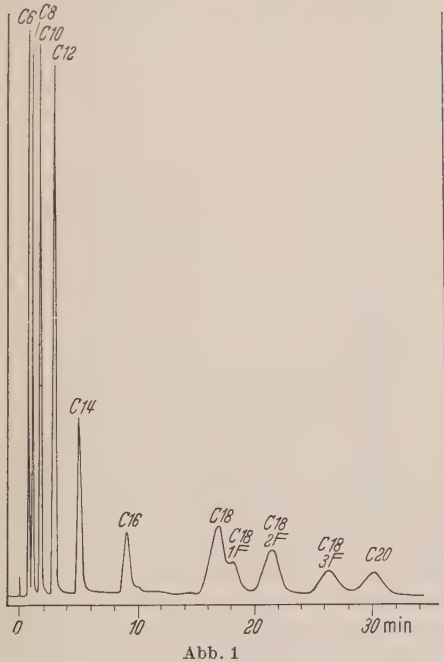

Abb. 1

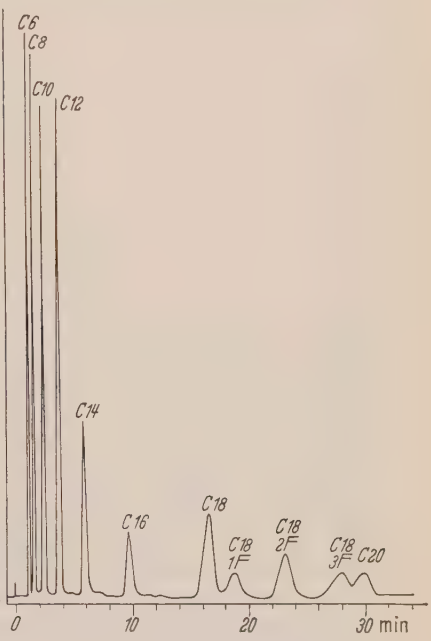

Abb. 2

Abb. 1. Fettsäuremethylester C_6—C_{20}. 5 µl, 215° C, 2 m Reoplex 400 auf Kieselgur, 1,5 atü, 65 ml He/min. Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Öl-, Linol-, Linolen- und Arachinsäure-methylester

Abb. 2. Fettsäuremethylester C_6—C_{20}. 5 µl, 215° C, 2 m Material P auf Sterchamol, 1,5 atü, 47 ml He/min. Reihenfolge wie bei Abb. 1

stanzen wurden zur Analyse der Fettsäuremethylester bereits von Orr u. Callen[6] herangezogen. Speziell mit dem Material Reoplex 400, einem Adipinsäurepolyester der Firma Geigy, Manchester, gelang die Trennung der gesättigten und ungesättigten C_{18}-Fettsäuremethylester.

N. Brenner, P. Scholly u. L. O'Brien[3] sowie S. R. Lipsky u. R. A. Landowne[5] berichteten von einer weiteren Verbesserung der Trennung speziell von Stearin- und Ölsäure durch Verwendung eines Bernsteinsäurepolyesters (Material P, Herkunft: Perkin-Elmer u. Co., Norwalk, Conn.). Abb. 1 zeigt das Chromatogramm eines Fettsäuremethylester-Gemisches an Reoplex 400, Abb. 2 das Chromatogramm der gleichen

Probe an einer mit Material P imprägnierten Säule. Die Verzögerung der ungesättigten Bestandteile durch die Polyester ist charakteristisch. Während an Reoplex 400 Stearin- und Ölsäuremethylester nicht einwandfrei getrennt werden, verzögert das Material P die ungesättigten C_{18}-Ester noch stärker, so daß die Laufzeiten von Stearin- und Ölsäuremethylester

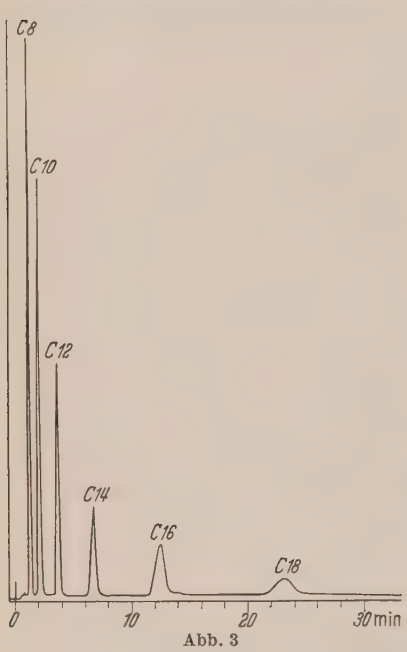

Abb. 3

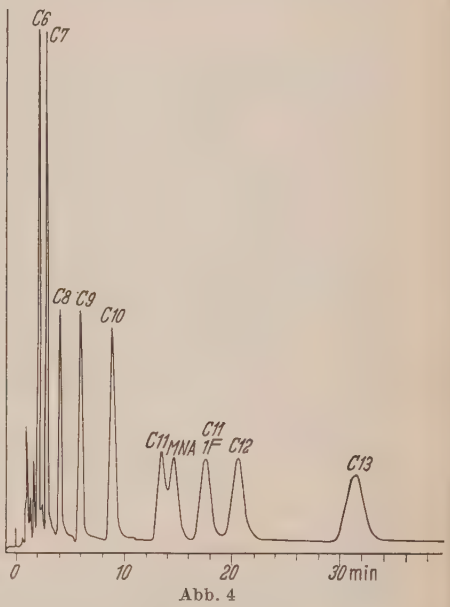

Abb. 4

Abb. 3. Fettalkohole C_8—C_{18}. 5 µl, 210° C, 2 m Reoplex 400 auf Kieselgur, 2 atü, 102 ml He/min. Octyl-, Decyl-, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- und Stearylalkohol

Abb. 4. Fettaldehyde C_6—C_{13}. 2 µl, 150° C, 2 m Reoplex 400 auf Kieselgur, 0,8 atü, 32 ml He/min. Capron-, Önanth-, Capryl-, Pelargon-, Caprin-, Undecyl-, Methylnonylacet-, Undecylen-, Laurin- und Tridecylaldehyd

genügend differieren. Dafür tritt jedoch Kollision von Linolen- und Arachinsäuremethylester ein.

Es lag nun nahe, die Trennwirkung der Polyester auf andere Verbindungen zu untersuchen. Abb. 3 zeigt die Auftrennung der homologen Reihe der Fettalkohole C_8—C_{18} an Reoplex 400, Abb. 4 die der Fettaldehyde C_6—C_{13}. Die Trennung von Undecylaldehyd und dem α-Methyl-Homologen (Methyl-nonyl-acetaldehyd) gelingt an Reoplex wie auch an Material P nicht völlig.

Die Übertragung dieser Methode auf die komplexen Gemische, wie diese in ätherischen Ölen vorliegen, gelang überraschend gut. Es erwies sich wieder der Bernsteinsäurepolyester dem Reoplex 400 überlegen. Polyalkylensebacat wurde bereits zur Analyse von Lavandinölen ein-

gesetzt[4], jedoch sind die Trenneigenschaften dort nicht ersichtlich. Die GC-Analyse ätherischer Öle ist aus zwei Gründen schwierig:

1. Es liegen Verbindungen mit vielen verschiedenen funktionellen Gruppen, d. h. sehr verschiedener Polarität vor.

2. Der Siedebereich eines ätherischen Öles ist im allgemeinen sehr groß.

Die stationäre Phase muß deshalb möglichst große Selektivität, jedoch nicht allzu hohe Polarität besitzen, da sonst die Verweilzeiten der höher

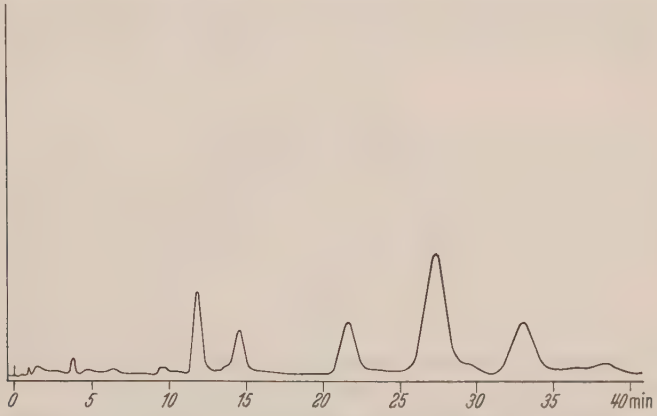

Abb. 5. Geraniumöl. 2,5 µl, 175° C, 2 m Polypropylenglykol auf Kieselgur, 1,5 atü, 50 ml He/min

siedenden Anteile zu groß werden. Aus diesem Grunde ist die Verwendung von Polyglykolen nicht möglich. Ein Teil des Öles wird von der Säule überhaupt nicht wieder abgegeben. Abb. 5 zeigt die Analyse eines afrikanischen Geraniumöles an Polypropylenglykol bei 175° C. Eine Anzahl von Komponenten wird von diesem Material trotz höherer Temperatur zurückgehalten. Andererseits reicht die Trennwirkung von Siliconöl nicht aus, wie die Arbeit von Bayer zeigt. Material P trennt das gleiche Öl weit besser auf (Abb. 6).

Die Identifizierung einzelner Peaks hängt weitgehend vom Vorhandensein reiner Einzelkomponenten ab. Sie konnte bei einer Reihe von Bestandteilen durchgeführt werden (siehe Abb. 6). Die Methode der von Bayer u. Mitarb.[2] vorgeschlagenen „Differenzchromatogramme", d. h. Eliminierung von Substanzen mit gleichen funktionellen Gruppen durch Derivatbildung, ist bei ätherischen Ölen nur mit großer Vorsicht anzuwenden. Infolge Zerstörung empfindlicher Komponenten durch die angewandten Reagentien tritt leicht eine Verfälschung des Ergebnisses ein. Es ist unter anderem nicht möglich, durch 2,4-Dinitrophenylhydrazin in saurer Lösung Verbindungen mit Carbonylfunktionen aus Geraniumöl ohne Zerstörung anderer Bestandteile zu entfernen. Geranylacetat wird durch verdünnte Säure bei Zimmertemperatur quantitativ in eine Fülle von Produkten umgewandelt, wie die gaschromatographische

Untersuchung ergab (Abb. 7). Im Originalchromatogramm läßt sich die für eine chemische Reaktion überraschend hohe Anzahl von über 30 Reaktionsprodukten erkennen, unter denen Linalool und α-Terpineol leicht zu identifizieren waren. Gleiche Reaktionsprodukte, jedoch in anderen Mengenverhältnissen, erhält man bei der Säurebehandlung von Geraniol

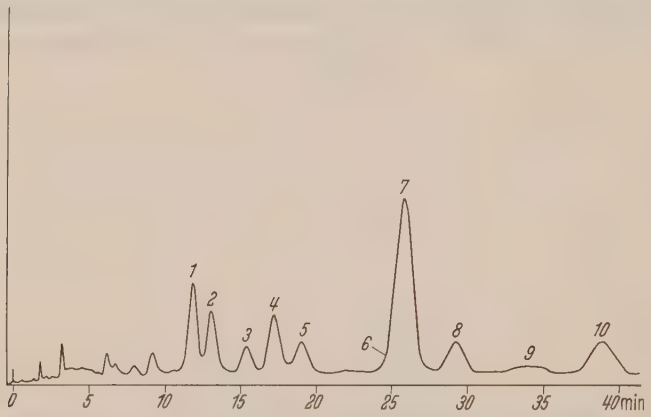

Abb. 6. Geraniumöl. 2,5 μl, 150° C, 2 m Material P auf Sterchamol, 1 atü, 34 ml He/min. *1* Linalool, *2* Isomenthon, *3* n-Nonanol, *4* Geranylformiat, *5* Citronellylacetat, *6* alpha-Terpineol, *7* Citronellol, *8* Geranylacetat und -butyrat, *9* Nerol?, *10* Geraniol

selbst, Nerol und Linalool und deren Estern. Die ausgezeichneten Trenneigenschaften des Materials P werden auch an diesem Chromatogramm

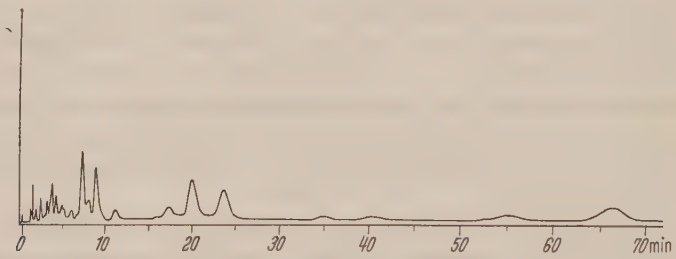

Abb. 7. Geranylacetat-Umlagerungsprodukte. Geranylacetat wurde 24 Std mit 10%iger wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei Zimmertemperatur stehengelassen. 2,5 μl, 150° C, 2 m Material P auf Sterchamol, 1 atü, 34 ml He/min

deutlich, besonders auch die Auftrennung der aus Geraniol entstandenen Terpenkohlenwasserstoffe.

Damit ist die Überlegenheit der Polyester als stationäre Phase bewiesen. Weitere Untersuchungen müssen ergeben, wie sie analytischen Problemen am besten angepaßt werden können. Bei der homologen Reihe der Polyester von Bernstein-, Adipin- und Sebacinsäure lassen sich deutliche Änderungen der Trenneigenschaften feststellen. Es wurde unter anderem gefunden, daß die Auftrennung von Linalool und Linalylacetat, d. h. die Verzögerung des Esters im Vergleich zum Alkohol, in der angegebenen

Reihe stark zunimmt. Am Bernsteinsäurepolyester tritt keine, an Reoplex 400 eine geringe und am Sebacinsäurepolyester eine ausgezeichnete Auftrennung ein.

Die verschiedene Temperaturstabilität der Ester muß dabei jedoch berücksichtigt werden. Sie nimmt in der angegebenen Reihe ab. Aus diesem Grunde wurde auf die Anführung von Retentionsvolumina einzelner Stoffe verzichtet, da sie für die praktische Benutzung von geringem Wert sind. Infolge der thermischen Beanspruchung ist bei Dauerbetrieb der Säule bei fast allen stationären Phasen eine häufige Nacheichung mit Hilfe einer Testmischung einfacher.

Zusammenfassung

Bei bestimmten Problemen übertreffen flüssige Polyester die bisher gebräuchlichen stationären Phasen in der Gaschromatographie bei weitem. Anwendungen auf die Untersuchung von homologen Reihen der Fettsäuremethylester, Fettalkohole und Fettaldehyde sowie von ätherischen Ölen werden beschrieben.

Literatur

[1] Bayer, E.: Angew. Chem. **71**, 299 (1959); vgl. diese Z. **173**, 150 (1960). — [2] Bayer, E., G. Kupfer u. K.-H. Reuther: diese Z. **164**, 1 (1958). — [3] Brenner, N., P. Scholly u. L. O'Brien: Conference of the American Association of Soap and Glycerine Producers, New York, Jan. 1959. — [4] Holness, D.: Analyst **84**, 3 (1959); vgl. diese Z. **171**, 221 (1959). — [5] Lipsky, S. R., u. R. A. Landowne: Conference on the Analysis of Mixtures of Volatile Substances, New York, April 1958. — [6] Orr, C. H., u. I. E. Callen: J. Amer. chem. Soc. **80**, 249 (1958). — [7] Raupp, G.: diese Z. **164**, 135 (1958).

Dr. W. Meyer zu Reckendorf, Stanford University, Dept. of Chemistry and Chemical Engineering, Stanford, Calif., USA

Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

Photometrische Bestimmung der Tetracycline auf Grund ihrer mit Ammoniummolybdat gebildeten Komplexe

Von

L. Mázor und M. Pápay

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 11. März 1960)

Die als Antibiotica verwendeten Tetracycline (Tetracyclin: $C_{22}H_{24}O_8N_2$, Oxytetracyclin: $C_{22}H_{24}O_9N_2$, Chlortetracyclin: $C_{22}H_{24}O_8N_2Cl$) reagieren mit Molybdänsäure und Molybdänheteropolysäuren unter Bildung von farbigen Produkten, die schon von mehreren Verfassern zur colorimetrischen Bestimmung der Tetracycline herangezogen worden sind.

Ravin u. James[4] bestimmten z. B. Chlortetracyclin derart, daß sie die Lösung der Probe bei p_H 5,5—6,5 mit Phosphormolybdänsäure vermischten und die Stärke der blaugrünen Farbe mit Hilfe eines Spektrophotometers maßen. Perlman[3] benutzte als Reagens Arsenomolybdat. Kakemi, Uno u. Samejina[2] versetzten die Lösung bei p_H 4 mit Ammoniummolybdat und colorimetrierten die entstehende gelbbraune Färbung. Kakemi u. Arita[1] benutzten ebenfalls Ammoniummolybdat, aber in einer Natriumacetat enthaltenden Lösung, in der Tetracyclin eine rosa Färbung liefert. Nach dem Durchschütteln der Lösung wurde das in der wäßrigen Phase verbliebene farbige Produkt colorimetriert.

Bei der Überprüfung der genannten Verfahren fanden wir, daß die Ergebnisse schwer zu reproduzieren sind und daß in einigen Fällen auch die Färbung nicht genügend stabil ist. Es ist auffallend, daß alle Autoren das Molybdat in neutraler oder höchstens schwach saurer Lösung anwenden. Es scheint dies daher zu kommen, daß die Tetracycline in stärker saurer Lösung mit Molybdat Niederschläge bilden, deren Auftreten man vermeiden wollte. Über den sich absetzenden Niederschlägen ist die Lösung blau. Alkalisiert man die den Niederschlag enthaltende saure Lösung allmählich, so löst sich der Niederschlag, die Lösung wird zuerst bläulich, dann grün und endlich gelb.

Nach unseren Feststellungen geht der Niederschlag auch in Lösung, wenn man die saure Lösung unmittelbar nach der Fällung mit Äthanol versetzt, die Lösung ist hellblau gefärbt. Fügt man zur Lösung der Tetracycline 50 Vol-% Äthanol, säuert an und setzt dann erst Ammoniummolybdat hinzu, so entsteht kein Niederschlag und die Lösung wird langsam blau. Die Farbentwicklung wird beschleunigt, wenn man die Lösung aufkocht.

Die in Anwesenheit von Äthanol entstehende blaue Farbe ist viel intensiver und stabiler, als irgendeine der in weniger sauren Lösungen entstehenden Färbungen. Wir haben uns deshalb bemüht, die Reaktion zur Grundlage eines brauchbaren colorimetrischen Verfahrens zu machen. Hierüber soll im folgenden berichtet werden.

Experimenteller Teil

Lösungen. 0,001 m Lösungen von salzsaurem Chlortetracyclin, Tetracyclin und Oxytetracyclin wurden durch Lösen der reinen Präparate in Wasser bzw. in wenig Salzsäure und darauf folgendem Verdünnen mit Wasser hergestellt. Die Lösungen verhielten sich bei allen Versuchen gleich, sie werden deshalb im folgenden gemeinsam behandelt.

Als Reagenslösung diente wäßrige 0,1 m Ammoniummolybdatlösung.

Lichtabsorption. Mit Hilfe eines Pulfrich-Photometers wurde die Absorptionskurve der in saurer alkoholischer Lösung entstandenen blauen Farbe aufgenommen. Wie man aus Abb. 1 erkennt, wächst die Lichtabsorption im Gebiet der längeren Wellen steil an. Der Verlauf der

Kurve ist der gleiche wie der der Molybdänblaulösung, die man durch Reduktion von Phosphor-, Silicium- und Germaniummolybdänheteropolysäuren mit Zinn(II)-chlorid, Hydrochinon oder Ascorbinsäure erhält.

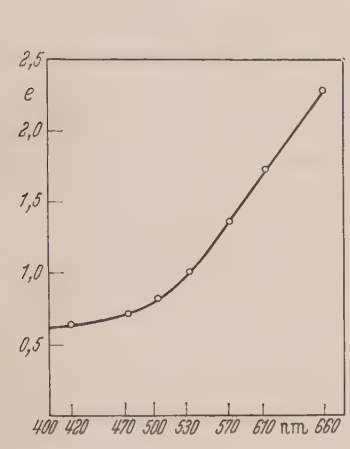

Abb. 1

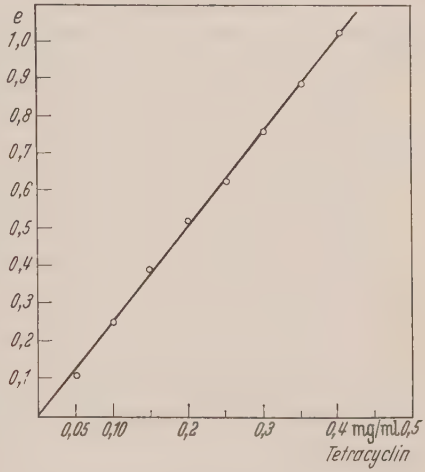

Abb. 2

Abb. 1. Absorptionskurve der blauen Komplexverbindung

Abb. 2. Abhängigkeit zwischen Tetracyclinkonzentration und Farbstärke

Trotzdem ist es unwahrscheinlich, daß in beiden Fällen die gleiche färbende Substanz vorliegt. Bei der hier untersuchten Reaktion ist ja

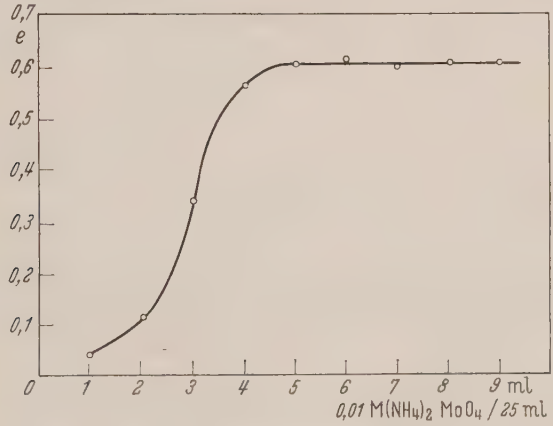

Abb. 3. Einfluß der Reagenskonzentration auf die Farbstärke

keine Heteropolysäure, sondern nur einfache Molybdänsäure anwesend und die Tetracycline wirken gar nicht reduzierend, sie geben z. B. nicht die Tollens-Probe. Auch die etwa entstehenden Zersetzungsprodukte der

Tetracycline können nicht so stark reduzieren, daß Molybdänblau entstehen könnte. Es kommt noch hinzu, daß Phosphormolybdänsäure unter den hier eingehaltenen Bedingungen überhaupt keine Färbung gibt. Demnach ist die Annahme berechtigt, daß bei der hier untersuchten Reaktion eine blaue, in Alkohol lösliche Komplexverbindung von Molybdänsäure und Tetracyclin entsteht.

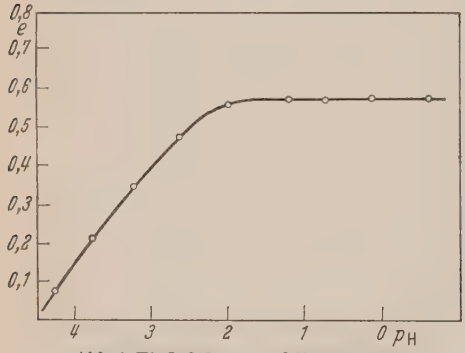

Abb. 4. Einfluß des pH auf die Farbstärke

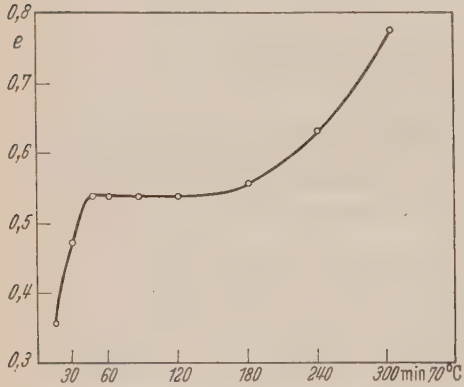

Abb. 5. Einfluß der Erhitzungsdauer (70° C) auf die Farbstärke

Die Farbintensität der blauen Lösung ist unter den in der Arbeitsvorschrift (S. 359) angegebenen Bedingungen im untersuchten Konzentrationsbereich von 0,05—0,4 mg Tetracyclin/ml der Tetracyclinkonzentration proportional (Abb. 2).

Den Einfluß der Reagenskonzentration auf die Farbstärke zeigt Abb. 3. Es ist ein großer Reagensüberschuß nötig, um die höchste Farbstärke zu erreichen. Das Tetracyclin-Molybdänverhältnis beträgt in diesem Fall 1 : 50. Wendet man weniger Molybdat an, so nimmt die Farbenintensität ab, die gelben Eigenfarben des Molybdats und des Tetracyclins machen sich bemerkbar, die Lösung erscheint grün bis gelbbraun gefärbt.

Die Wasserstoffionenkonzentration übt ebenfalls eine bedeutende Wirkung auf die Farbstärke aus. Wie Abb. 4 zeigt, entwickelt sich die Farbe in neutraler oder schwach saurer Lösung überhaupt nicht; man benötigt zum Erreichen der maximalen Farbintensität wenigstens eine Lösung vom pH 2. In stärker saurer Lösung bleibt die Farbstärke unverändert.

Einfluß der Temperatur. Bei Zimmertemperatur vertieft sich die Farbe nur langsam. Mit steigender Temperatur wird der Vorgang schneller. Um Verluste durch Verdunsten zu vermeiden, ist es nicht ratsam, die alkoholische Lösung über 70°C zu erwärmen. Abb. 5 zeigt, daß die blaue Farbe bei 70°C nach etwa 45 min einen Intensitätswert erreicht, der ungefähr 2 Std unverändert bleibt.

Arbeitsvorschriften

Auf Grund der besprochenen Untersuchungen wird folgendes Verfahren zur Tetracyclinbestimmung in reinen Lösungen und in Fermentansätzen empfohlen:

Bestimmung in reinen Lösungen. Man bringt von der Tetracyclinlösung soviel in einen 10 ml-Meßkolben, daß der Tetracyclingehalt darin etwa 0,025—0,5 mg/ml beträgt. Man fügt 5 ml Äthanol, 1 ml/1 n Salzsäure und 1 ml 0,1 m Ammoniummolybdatlösung hinzu, füllt den Kolben mit Wasser beinahe bis zur Marke auf und schüttelt. Nun setzt man den Kolben für 1 Std in ein Wasserbad von ungefähr 70° C, läßt dann abkühlen, ergänzt mit Wasser zur Marke, schüttelt durch und mißt die Lichtabsorption mit Rotfilter vom Schwerpunkt 610 nm. Da die von Tetracyclin freie Lösung vollständig farblos ist, mißt man die Extinktion gegen Wasser.

Salpetersäure kann man nicht an Stelle von Salzsäure benutzen, weil mit Salpetersäure zuerst eine grüne, dann eine rote Farbe entsteht.

Tetracyclinbestimmung in Fermentansätzen. Man gießt 50 ml Fermentansatz in einen 100 ml-Meßkolben, versetzt zwecks Fällung des Calciums mit 25 ml 2%iger Oxalsäurelösung, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und schüttelt gut durch. Nachdem man die trübe, niederschlaghaltige Lösung einige Minuten hat stehen gelassen, filtriert man durch ein dickes, trockenes Filterpapier in ein trockenes Glas und entfernt die ersten Milliliter des Filtrats. Dann bringt man soviel von dem Filtrat in einen 10 ml-Meßkolben, daß der Gehalt der Lösung 0,025—0,5 mg/ml beträgt und verfährt weiter wie bei der Untersuchung der reinen Tetracyclinlösung. Weder die Oxalsäure, noch die im Fermentsaft befindlichen Substanzen stören die Bestimmung.

Zusammenfassung

Tetracyclin, Oxytetracyclin und Chlortetracyclin geben in einer salzsauren Lösung vom p_H 1 in Anwesenheit von 50 Vol-% Äthanol mit Ammoniummolybdat eine blaue Komplexverbindung, die zur colorimetrischen Bestimmung der Tetracycline im Konzentrationsbereich 0,025—0,5 mg/ml geeignet ist. Das Verfahren gestattet auch die Tetracyclinbestimmung in Fermentansätzen.

Wir danken Herrn Prof. L. Erdey für seine Ratschläge, die er uns im Laufe der Untersuchungen gegeben hat.

Literatur

[1] Kakemi, K., u. T. Arita: J. pharmac. Soc. Japan **75**, 192 (1955); vgl. diese Z. **151**, 236 (1956). — [2] Kakemi, K., T. Uno u. M. Samejina: J. pharmac. Soc. Japan **75**, 970 (1955); vgl. Chem. Abstr. **50**, 534c (1956). — [3] Perlman, D.: Science (Lancaster, Pa.) **118**, 628 (1953); vgl. Chem. Abstr. **48**, 3636 (1955). — [4] Ravin, L. J., u. A. E. James: J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **44**, 215 (1955); vgl. diese Z. **150**, 72 (1956).

Univ.-Doz. Dr. L. Mázor, Budapest XI., Gellért tér 4 (Ungarn)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Als neues Reagens zur quantitativen Natriumbestimmung verwenden V. A. Sazonova und V. N. Leonov[1] das *Lithiumtetra-p-tolyloborat*. Außer mit Natrium gibt das Reagens Niederschläge mit K^+, Rb^+ und Cs^+, die vorher durch Fällung mit Lithiumtetraphenyloborat entfernt werden können. — *Arbeitsweise.* Zu 1 ml der Probelösung gibt man 3—4 ml 10—13%iger Reagenslösung, filtriert nach 5 bis 10 min, wäscht 4—5mal mit je 1,5—2 ml Reagenslösung nach und trocknet bei Zimmertemperatur im Exsiccator über Phosphor(V)-oxyd. Den trockenen Niederschlag wäscht man 4—5mal mit abs. Äther Li-frei und trocknet im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz. Der Niederschlag hat die Zusammensetzung $NaB(C_6H_4CH_3)_4$. Der maximale Fehler bei 4 Bestimmungen betrug 0,4%. — *Herstellung des Reagenses.* Man versetzt eine Lösung von 3,5 g $NaBF_4$ in wenig Äther mit noch warmer Grignard-Lösung aus 20 g p-Bromtoluol und 2,8 g Mg in 70 ml abs. Äther. Dann kocht man 1,5 Std auf dem Wasserbad unter Rückfluß, filtriert und wäscht 3 bis 4mal mit Äther nach. Zum Filtrat gibt man erneut 3,5 g $NaBF_4$ und wiederholt die Operationen. Die vereinigten Rückstände behandelt man mit wenig Wasser, wäscht 3mal mit Wasser nach und trocknet bei Zimmertemperatur im Vakuumexsiccator über Phosphor(V)-oxyd. Den trockenen Stoff löst man in möglichst wenig Aceton, filtriert und fällt mit abs. Äther wieder aus. Man filtriert und wäscht mit wenig Äther nach. Ausbeute: 1,2—1,7 g (10—13% berechnet auf p-Bromtoluol). 2,5 g des Stoffes in wenig abs. Äthanol versetzt man mit alkoholischer Lösung von 2 g $LiBF_4$. Man filtriert das ausgeschiedene $NaBF_4$ ab und dunstet das Filtrat im Vakuum über Calciumchlorid ein. Den Rückstand löst man in abs. Äther, filtriert, dampft den Äther im Vakuum ab und wäscht den Rückstand 4mal mit niedrigsiedendem Petroläther. Man trocknet im Vakuumexsiccator und erhält 2,2 g Lithiumtetra-p-tolyloborat, löslich in Aceton, Äther, Alkohol und Wasser, unlöslich in Petroläther. Das feste Reagens und seine Lösungen sind unter normalen Bedingungen nicht lange haltbar. Die bei der Bestimmung erhaltenen Niederschläge des Na-Salzes können mit $LiBF_4$ wieder in das Li-Salz übergeführt werden.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 483—484 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatl. Lomonosov-Univ. Moskau (UdSSR). H. Nieswand

Kalium. *Zu ihrer Methode der photometrischen Kaliumbestimmung mit Dilitursäure*[1] geben R. Palouš, V. Pavelka und M. Mára[2] weitere Einzelheiten bekannt. Man mißt die Aufhellung der Dilitursäurelösung nach dem Ausfällen des Kaliumsalzes bei 420 nm. Die Fällung erfolgt am besten bei p_H 1—2 im Verhältnis 1 ml 0,1 n Kaliumchloridlösung zu 3,5 ml 0,05 n Dilitursäurelösung. Sie ist nach 12 min beendet, doch empfiehlt es sich, nicht vor Ablauf von 30 min zu filtrieren. Die Extinktion der Lösung ändert sich auch nach 24 Std nicht. Man kann so 0,390 bis 3,12 mg Kalium (mindestens 0,05 mg K/ml) mit einem Fehler von $\pm$ 17,2 μg bestimmen. Die 70fache Menge Natrium stört nicht. Störungen verursachen die Ionen NH_4, Sn, Fe^{II}, Fe^{III}, Cr, Cd, Cu, Mn, Ca, Ba, Zn, Co, Ni, Sr, Hg^{I}, Ag, Pb, CrO_4^{2-}, MnO_4^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

[1] Palouš, R., V. Pavelka u. M. Mára: Naturwissenschaften **45**, 627 (1958); vgl. diese Z. **171**, 434 (1959/60). — [2] Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 3910—3914 (1959); Pädagog. Hochsch. u. Karlsuniv., Prag (ČSR). R. Ellmer

Die photometrische Kaliumbestimmung mit Dipikrylamin untersuchten K. Riedler und L. Schreiner[1]. Das Dipikrylamin wurde durch Nitrieren von Diphenylamin nach Vanino hergestellt, das Kaliumdipikrylaminat durch Auflösen von 5 g Dipikrylamin in 60 ml 0,2 n Natronlauge, Verdünnen auf 150 ml, Erhitzen auf dem Wasserbad, Zugabe von 10 ml 5%iger Kaliumchloridlösung, Abkühlen, Abfiltrieren des Niederschlages, Waschen und Trocknen bei 60—70° C. Das Absorptionsmaximum einer Kaliumdipikrylaminatlösung liegt beim Filter S 42 des Pulfrich-Photometers. Das Lambert-Beersche Gesetz ist gültig Das Fällungsreagens muß mit Kaliumdipikrylaminat gesättigt werden, da sonst bereits bei 0° C und einem Gehalt von 1 mg K/5 ml Minusfehler von 10% auftreten, die bei höherer Temperatur noch größer sind. Die Sättigung erfolgt dadurch, daß eine Lösung von 8,8 g Dipikrylamin in 120 ml 0,2 n Natronlauge und 80 ml Wasser mit 0,5 g Kaliumdipikrylaminat versetzt, auf 40—50° C erwärmt, gerührt und nach dem Stehen über Nacht abgehebert wird. Der empirische Berechnungsfaktor wurde durch Fällungsversuche bestimmt und beträgt 18,6. Der mittlere molare Extinktionsmodul wurde zu $m_{mol} = 2{,}565 \cdot 10^4$ gefunden. Die Probelösung soll einen p_H-Wert von 7—8 haben. Während Rubidium und Caesium nicht stören, müssen größere Mengen Ammoniumsalze abgeraucht werden. Im ungünstigsten Fall beträgt der Fehler $\pm$ 2%. — *Arbeitsvorschrift.* 5 ml der 0,5—18 mg K enthaltenden Probelösung werden mit 5 ml 0,1 n, mit Kaliumdipikrylaminat gesätt. Natriumdipikrylaminatlösung versetzt. Nach 2 Std Stehen bei 0° C wird durch eine Glasfritte G 4 filtriert, 3 mal mit 5 ml eiskalter, gesätt. Kaliumdipikrylaminatlösung und 1 mal mit 5 ml Eiswasser ausgewaschen. Der Niederschlag wird in 3 Anteilen in 20 ml Aceton gelöst und die Fritte gut mit Wasser nachgewaschen. Nach Auffüllen auf 250 ml mit Wasser werden 5 ml entnommen, auf 250 ml verdünnt und gegen dest. Wasser im Pulfrich-Photometer (LS-Lichtwurflampe 6 V/30 W, Filter S 42) photometriert. Der Kaliumgehalt der Probe ist $c = m \cdot 18{,}6$ mg K ($m = E/d$).

[1] Chem. Techn. **11**, 593—596 (1959). R. Ellmer

Zur Mikrobestimmung von Kalium beschreibt N. P. Penceff[1] zwei Methoden, nämlich eine polarographische, die auf der Fällung als Kaliumnatriumkobalt(III)-nitrit und eine spektrophotometrische, die auf der Fällung als Kaliumwismutthiosulfat, $K_3[Bi(SiO_3)_3]$, beruht. Bei der ersten Methode hat der Niederschlag nach den durchgeführten Versuchen die Zusammensetzung $K_{1,84}Na_{1,16}[Co(NO_2)_6]$, der Kobaltgehalt wird polarographisch ermittelt, bei der zweiten Methode erfolgt die Wismutbestimmung spektralphotometrisch als $[BiJ_4]^-$-Komplex. Bei Anwendung von 10—100 μg K betragen die Analysenfehler im letzten Fall bis zu $\pm$ 4%. Die Verfahren werden zur *Kaliumbestimmung im Blutserum* empfohlen, wobei 0,2 ml Serum verascht werden und der Rückstand in etwa 0,2 ml Wasser aufgenommen wird. — *Ausführung. Polarographische Bestimmung.* Man fällt die zu untersuchende Lösung, die 40—160 μg K enthält, tropfenweise mit einer Natriumkobalt(III)-nitritlösung (45 g $Na_3[Co(NO_2)_6]$ + 19 g Na-Acetat + 18 g Eisessig in 120 ml Wasser), verdünnt mit dem gleichen Volumen Alkohol und filtriert nach 1 Std oder später durch ein Filterstäbchen nach Pregl. Gewaschen wird mit 2—3 ml Pufferlösung (Gemisch gleicher Volumina 1%iger Lösungen von Essigsäure und Na-Acetat) und anschließend mit 5—7 ml 70%igem Alkohol. Man löst den Niederschlag in mit Salzsäure angesäuertem Wasser, verdampft die Lösung zur Trockne, nimmt mit 0,1 n Salpetersäure auf, gibt einen Überschuß eines Gemisches von Ammoniak und 0,1 n Ammoniumnitratlösung zu, beseitigt den Sauerstoff mit Natriumsulfit, fügt einige Tropfen Methylrotlösung als Maximumunterdrücker zu und polarographiert. — *Photocolorimetrische Bestimmung.* Man verdampft die 10 bis 100 μg K enthaltende KCl-Lösung zur Trockne und gibt 4—5 Tr. Reagens

nach O. Lutz[2] zu [Gemisch von je 1 Tr. Thiosulfatlösung (10 g $Na_2S_2O_3$-5 H_2O in 15 ml Wasser) und Wismutnitratlösung (4 g in 15 ml 20%iger Salzsäure)]. Man verdünnt mit 0,5 ml Wasser, versetzt mit 1 Tr. konz. Salzsäure und 2 ml 95%igem Alkohol, läßt 15—45 min stehen, filtriert den gelblichgrünen Niederschlag in einen Mikrofiltertiegel (91 G 3 oder 91 G 4) und wäscht 2—3mal mit reinem Alkohol. Dann löst man den Niederschlag in Wasser, fügt 5 ml 2 n Schwefelsäure und 0,2 g Kaliumjodid zu und photometriert unter Verwendung von Blaufilter.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **10**, 231—232 (1959). [Rumänisch]. (Mit dtsch., franz. u. engl. Zus.fass.). Univ. Sofia (Bulgarien). — [2] Diese Z. **59**, 145 (1920).

A. Kurtenacker

Kupfer. J. Michal und J. Zýka[1] haben in Fortführung früherer Arbeiten[2] die näheren Bedingungen der *Kupferreaktion mit Tetraäthylthiuramdisulfid* [$(C_2H_5)_2NC(S)$-S-S-$(S)CN(C_2H_5)_2$, *Dicupral*] untersucht. Dicupral gibt mit Cu^{++} eine gelbbraune Färbung mit einem Adsorptionsmaximum bei 435 nm, die zur colorimetrischen Cu-Bestimmung neben anderen Metallen dienen kann. Eine Reihe organischer Säuren — Oxal- und Weinsäure — können vorhanden sein; Ascorbinsäure, Fluoride, Borate und Cyanide stören. Störende Metalle können mit ÄDTA gebunden werden, man colorimetriert dann in saurer Lösung, wobei Cu nicht mehr mit ÄDTA reagiert. — *Arbeitsweise.* Zur Bestimmung bringt man die Probelösung in einem Meßkolben auf den entsprechenden Säuregrad, füllt zur Hälfte mit Wasser auf, versetzt mit 6 ml 96%igem Äthanol und 3 ml 0,01 m alkoholischer Dicupral-lösung und füllt mit Äthanol auf. Die Lösung soll 25—50 µg Cu in 25—50 ml enthalten. Nach einiger Zeit colorimetriert man bei 435 nm. — *1. Bestimmung von Cu in Zn.* Die Lösung soll 2—4 n an Schwefelsäure sein, es werden noch 0,005% Cu im Zn erfaßt. Colorimetriert wird 20 min nach dem Auffüllen. — *2. Cu in Al.* Es wird in 1 n Salzsäure gemessen, Empfindlichkeit 1:20000 (0,005% Cu in Al). Bei einem Verhältnis Cu:Al > 1:10000 wird etwas ÄDTA zugegeben. Colorimetriert wird nach 30 min. — *3. Cu in Hg.* Quecksilber bildet mit Dicupral einen beständigen, farblosen Komplex. Man gibt ÄDTA dazu und arbeitet in 1 n salzsaurer Lösung. Die optische Dichte mißt man nach 20 min. Empfindlichkeit: 1:2000 (0,05% Cu in Hg). — *4. Cu in Wolfram.* Es wird bei p_H 10,1 45 min nach dem Auffüllen gemessen, Empfindlichkeit 1:10000 (0,01%). — *5. Cu in Sn.* Das Zinn muß 4wertig vorliegen, man mißt dann in 2 n salzsaurer Lösung (nach 20 min). Empfindlichkeit: 1:500 (0,2% Cu in Sn). Sn^{2+} (bei unvollständiger Oxydation) verringert die Intensität der Färbung. — *6. Cu in Mn.* In 4 n Schwefelsäure wird nach 15 min gemessen, Empfindlichkeit 1:6000. — *7. Cu in As und Sb.* Man mißt 25 min nach dem Auffüllen in 1 n salzsaurer Lösung. Das Verhältnis Cu:As(Sb) kann bis 1:1000 betragen (0,1% Cu in As oder Sb). Bei höheren As- und Sb-Gehalten werden keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten. Die Methode wurde zur Cu-Bestimmung in reinem Zink und Aluminium verwendet.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 422—426 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Wiss. Forschungsinst. f. Erze und Karlsuniv. Prag (ČSR). — [2] Michal, J., u. J. Zýka: Chem. Listy **48**, 915, 1043 (1954); vgl. diese Z. **145**, 41, 42 (1955). K. Hertzog

E. Popper, L. Proinov und R. Grăciuneanu[1] beschreiben eine gravimetrische Methode der Kupferbestimmung, die auf der Fällung mit *2-Mercapto-5-anilino-1,3,4-thiodiazol* als gelbes, amorphes, schwer filtrierbares Mercaptid beruht, das verglüht und als CuO gewogen wird. 0,03—0,05 g Cu lassen sich so in reinen Kupferlösungen auf einige Zehntel Prozent genau bestimmen. — *Ausführung.* Man versetzt die Kupfersalzlösung (Acetat, Nitrat, Sulfat) mit dem doppelten Volumen Alkohol, fügt 2 g Ammoniumchlorid und tropfenweise unter Rühren so viel von einer

5%igen alkoholischen Lösung des Reagenses zu als zum Farbwechsel des Niederschlages von Grün in Gelb notwendig ist. Der Niederschlag ballt sich bei 10—15 min langem Stehen auf dem Wasserbad zusammen; er wird dann filtriert, mit Alkohol gewaschen, geglüht und als CuO gewogen. Das Verbrennen der organischen Substanz wird durch Zugabe von 5—6 ml Perhydrol in kleinen Portionen in den Tiegel beschleunigt.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **10**, 349—351 (1959). [Rumänisch]. (Mit russ., dtsch., franz. u. engl. Zus.fass.). A. Kurtenacker

Die spektrophotometrische Mikrobestimmung von Kupfer mit Äthylenglykol-bis-[β-aminoäthyläther]-N,N′-tetraessigsäure (AEGT) wurde von F. Bermejo-Martínez und M. Paz-Castro[1] durchgeführt. Das Absorptionsspektrum des AEGT-Kupfer(II)-komplexes hat ein Absorptionsmaximum bei 670 nm (p_H 4,90—9,77). Für Kupferkonzentrationen von 20—500 μg/ml wird das Beersche Gesetz erfüllt. Der 1:1-Komplex ist mehrere Tage stabil. — *Arbeitsweise.* In 25 ml-Meßkölbchen gibt man die Cu-Lösung, fügt 2 ml der 5%igen AEGT-Lösung, einige Tropfen 1 n Natronlauge (bis p_H 7,50) und 10 ml einer Pufferlösung nach Clark und Lubs zu. Man füllt auf, mischt gut durch und mißt die Absorption. Der Blindwert wird mit dest. Wasser hergestellt. Der p_H-Wert wird stets mit einem Beckman-p_H-meter kontrolliert. Die Messung wird im Spekker-Absorptiometer, Modell H 760, mit Ilford-Rotfilter Nr. 608 durchgeführt. Die Bestimmung wird durch Fe^{3+}, Ni^{3+}, Mn^{3+} und Co^{3+} gestört. Eisen kann mit Fluorid maskiert, Ni mit Dimethylglyoxim abgetrennt werden. Co^{2+} und Mn^{2+} stören nicht. Man reduziert deshalb vor der Bestimmung mit Wasserstoffperoxyd.

[1] Inform. Quím. analit. **13**, 94—100 (1959). Univ. Santiago de Compostela (Spanien). Irmgard Pfitzer

Zur Bestimmung von Kupfer mit 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure (ADCT) und Murexid als Indicator geben F. Bermejo-Martínez und R. Rey-Mendoza[1] folgende *Arbeitsvorschrift.* In einen 250 ml-Kolben gibt man die Cu-Lösung und fügt 2 ml 2,5%iges Ammoniak zu. Der p_H-Wert soll jetzt bei 8—9 liegen. Man verdünnt auf 150 ml, gibt eine Spatelspitze Indicator (homogene Mischung von NaCl und Murexid im Verhältnis 100:1) zu und titriert mit der Dinatrium-1,2-diaminocyclohexantetraacetatlösung bis zum Farbumschlag von Gelb auf Rotviolett. Die Maßlösung ist je nach Kupfergehalt etwa 0,1—0,001 m. Ni, Co, Zn, Cd und Mn stören die Bestimmung, die Erdalkalien stören nicht.

[1] Inform. Quím. analit. **13**, 91—93 u. 100 (1959). Fac. Cie. Santiago de Compostela (Spanien). Irmgard Pfitzer

Die gravimetrische Bestimmung kleiner Mengen Kupfer kann nach E. Papafil, M. Papafil, D. Furnică und M. Furnică[1] mit *Tetraphenyloxalamidin* $(RNCNHR)_2$, dessen beide H-Atome durch Metall ersetzt werden können, durchgeführt werden. Aus der neutralen oder schwach sauren Lösung ($p_H > 5$) wird Kupfer bei Gegenwart von Ammoniumsalzen als brauner amorpher Niederschlag gefällt, der zum Oxyd verglüht werden muß. Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Mn, Co, Ni, Hg und Cd stören bis zum 12fachen Molverhältnis nicht, dagegen müssen Fe, Cr, Al, Pb und Ag entfernt werden. — *Ausführung.* Zur Probelösung mit 0,0063—0,019 g Cu gibt man 10—20 ml 2 n Ammoniumchloridlösung, verdünnt auf 50 ml und fällt tropfenweise mit 50 ml warmer Reagenslösung (0,04—0,12 g/50 ml). Es soll ein 3 bis 4facher Reagensüberschuß angewandt werden. Man rührt noch 5—10 min, damit sich der Niederschlag zusammenballt, filtriert nach 15 min durch Blaubandfilter,

wäscht mit kaltem Wasser und glüht nach dem Veraschen bis zur Gewichtskonstanz.

[1] An. ştiinţ. Univ. Iasi, N.S., Sect. 1, 4, 139—142 (1958). Univ. „Al. I. Cuza". G. Denk

Silber. *Silberjodidkristalle* bis herab zu 10^{-17} g können nach L. R. Koenig[1] durch photographische Entwicklung festgestellt werden. Die zu untersuchende Substanz wird auf dem Träger eines Elektronenmikroskops 15 min mit je 2 Teilen einer gesätt. wäßrigen Lösung von p-Methylaminosulfat und einer gesätt. wäßrigen Lösung von Na_2SO_3 sowie je 1 Teil einer gesätt. wäßrigen Lösung von Hydrochinon und einer gesätt. wäßrigen Lösung von Na_2CO_3 behandelt, 2 mal mit dest. Wasser gewaschen und dann unter dem Elektronenmikroskop untersucht. Die entstehenden Silberkristalle haben verschiedenes Aussehen, je nachdem, ob sie aus AgJ, AgBr oder AgCl stammen. Aus ihrer Größe lassen sich auch halbquantitative Angaben machen. Das Verfahren wurde für metereologische Untersuchungen, z. B. *Nachweis eines Silberjodidkeimes* in *Eiskristallen*, entwickelt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1732—1735 (1959). Univ. Chicago (USA). G. Denk

Zur gravimetrischen Bestimmung von Silber schlägt I. Grecu[1] ein Verfahren vor, das auf der Fällung in metallischer Form mit *Phenylsemicarbazid* aus neutraler oder alkalischer Lösung und Wägung des Niederschlages beruht. 0,06—0,16 g Ag können mit relativen Fehlern von 0,05—0,7% erfaßt werden. Blei stört nicht. Störend wirken aber alle Metalle, die edler sind als der Wasserstoff, außerdem stören Halogenionen. — *Ausführung.* Man versetzt 10—20 ml der neutralen Silbersalzlösung mit einem Überschuß an kalt gesätt. (1%iger) Phenylsemicarbazidlösung und erhitzt 30 min im Wasserbad oder 10 min über freier Flamme. Nach dem Abkühlen filtriert man den schwammigen oder pulverförmigen Niederschlag in einen Filtertiegel, wäscht mit Wasser bis zur Entfernung des Reagensüberschusses, dann mit 6—8 ml Äthanol und 5—6 ml Äther und trocknet im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz.

[1] Farmacia (Bucureşti) **7**, 227—230 (1959) [Rumänisch]. (Mit franz., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Pharm. Fakult. Cluj (Rumänien). A. Kurtenacker

Die gravimetrische Bestimmung von Silber und Chlorid kann nach N. A. Tananaev und A. P. Zolotuchina[1] verkürzt werden, wenn man die Fällungen in einem Tiegel vornimmt, die überstehende Lösung nach $^1/_2$—1 Std durch ein Filter abdekantiert und das auf dem Filter befindliche AgCl in Ammoniak löst. Die ammoniakalische Lösung dampft man in dem Tiegel auf dem Wasserbad zur Trockne ein und erhitzt im Muffelofen auf 420—430° C bis zur Gewichtskonstanz.

[1] Ukrain. chim. Ž. **25**, 654—655 (1959) [Russisch]. Polytechn. Inst. Sverdlovsk. K. Hertzog

Um die Titration von Silber nach Volhard auch in kobalthaltigen Proben zu ermöglichen. entfernt R. L. Shrimal[1] das Kobalt in einer Ionenaustauschersäule; auf dieser wird das Silber zurückgehalten, während das Kobalt in Form eines anionischen Komplexes von Co^{III} mit ÄDTA hindurchläuft. — *Arbeitsweise.* Die Ionenaustauschersäule, 12 mm × 80 mm Amberlite IR-120 (H), wird in einer 50 ml-Bürette. die am unteren Ende einen Glaswollstopfen und auf diesem etwa 2 cm feinen Sand trägt, vorbereitet. Die Analysenlösung (mit einem der Leistungsfähigkeit der Säule entsprechenden Silbergehalt) wird zur Vertreibung vorhandener

Säure abgeraucht, der Rückstand wird mit 20 ml Wasser und 3 ml konz. (100 vol-%-igem) Wasserstoffperoxyd aufgenommen. Man gibt einen Überschuß an 0,1 m ÄDTA-Lösung zu, kocht unter dauerndem Schütteln einige Minuten und kühlt dann ab. Die Farbe der Lösung wird während dieser Zeit tief violett. Man gibt dann die Lösung auf die Säule (etwa 7 ml/min). Die Säule wird kräftig mit dest. Wasser gespült, um ÄDTA und den Kobaltkomplex zu entfernen, und Silber wird dann durch 40 ml heiße 16%ige Salpetersäure (5 ml/min) ausgewaschen. Dieses Eluat enthält alles Silber, das dann nach VOLHARD bestimmt werden kann. Die erhaltene Genauigkeit war besser als $\pm$ 0,5% rel.

[1] Analyst **84**, 568—569 (1959). MLB. College, Gwalior (Indien). S. ECKHARD

Beryllium. In einem Bericht über die *Polarographie des Berylliums* betont K. GYÖRBÍRÓ[1], daß der p_H-Wert der Grundlösung nicht größer sein darf als das natürliche p_H der Berylliumsalzlösung gleicher Konzentration. Bei etwa p_H 4 ergeben sich in einer 0,001 m oder konzentrierteren Lösung 2 Stufen, durch Verminderung des Säuregrades verschwindet die erste Stufe, die Höhe der zweiten Stufe nimmt stark ab und verschwindet bei $\sim$ p_H 4,8. Bei bedeutend kleinerem p_H-Wert wird die erste Stufe so hoch, daß die zweite unterdrückt wird. Da die erste Stufe vom p_H-Wert und die zweite von der Berylliumkonzentration abhängt, wird die Lösung mit 0,1 n Salzsäure bzw. Tetramethylammoniumhydroxyd oder Lithiumhydroxyd so lange versetzt, bis die erste Stufe 30—100% der Berylliumstufe erreicht. Als Grundlösung entspricht eine 0,02 m Magnesiumchloridlösung, oder noch besser eine 0,1 m Lithiumchloridlösung. Die besten Stufen ergeben sich bei einer Berylliumkonzentration von $0{,}8 \cdot 10^{-4}$ bis $6 \cdot 10^{-3}$ m, die Stufenhöhe ist der Be-Konzentration proportional, das Halbstufenpotential ändert sich p_H-abhängig zwischen —1,85 und — 1,95 V und verschiebt sich in starker saurer Lösung in Richtung des negativeren Wertes. Diese Verschiebung deutet auf die Wasserstoffreduktion des hydratisierten Berylliumions $[Be(H_2O)_4]^{2+}$. Der Elektrodenvorgang entspricht einer 2elektronigen Reduktion. Zugabe von Gelatine ist schädlich, weil die Berylliumstufe verschwommen und niedriger wird. Komplexbildner wie Oxalsäure, Chromotropsäure, Salicylsäure und Fluorid verschieben die Stufe nicht. ÄDTA bildet mit Beryllium keinen stabilen Komplex und bei $p_H > 5$ beginnt eine Niederschlagsbildung. In Anwesenheit von Aluminium entsteht eine einzige Stufe, mithin ist Beryllium von Aluminium polarographisch nicht abtrennbar. Alkalimetalle stören nicht.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **65**, 354—357 (1959) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Techn. Univ. Budapest (Ungarn). J. PLANK

Über die polarographische Berylliumbestimmung schreiben auch P. N. KOVALENKO und O. I. GEJDEROVIČ[1]. Der Diffusionsstrom ist der Berylliumkonzentration direkt und linear proportional, wenn man als Grundelektrolyt eine Lösung von Tetraäthylammoniumjodid $[N(C_2H_5)_4J]$ benutzt (0,1 mol/l). Der p_H-Wert der Analysenlösung beträgt 2,20—2,40. Polarographiert werden Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 634—635 (1959) [Russisch]. Staatsuniv. Rostov/Don. O. GAUTSCH

V. F. BARKOVSKIJ[1] beschreibt eine *kompensationsfreie, elektrometrische Methode der Berylliumtitration*. Titriert wird das Kation Be^{2+} mit Ammoniumfluorid zu Berylliumdifluorid [Beryllium(II)-fluorid, BeF_2], wobei Aluminium als Indicator- und Nichrom (Nickel-Chromlegierung) als Vergleichselektrode dienen. Als Grundelektrolyt werden Natriumchlorid und ein Acetatpuffer verwendet. Der Endpunkt

der Titration wird graphisch als Schnittpunkt der amperometrisch erhaltenen Anfangs- und Anstiegsgeraden ermittelt. Der Verbrauch an Titrationslösung wächst mit steigendem p_H (Fluoridkomplexbildung), ist jedoch zwischen p_H 3,8 bis 5,0 konstant; um diesen Bereich zu erkennen, gibt man in die Ammoniumacetat enthaltende Analysenlösung Bromphenolblau als Indicator. Mg^{2+}, NO_3^-, SO_4^{2-} und $C_2O_4^{2-}$ stören die Bestimmung nicht, desgleichen Ca^{2+} sowie Ba^{2+}, wenn ihr Verhältnis zu Beryllium weniger als 30:1 bzw. 50:1 beträgt. Größere Mengen von Calcium und Barium müssen mit ÄDTA gebunden werden. Fe^{3+} und Al^{3+} werden mittitriert. Um dieses zu verhindern, muß das Eisen reduziert (Zn, Ascorbinsäure, Thiosemicarbazid), das Aluminium dagegen maskiert werden (Ammoniumoxalat). Letzteres kann zur gleichzeitigen Aluminiumbestimmung ausgenutzt werden, indem man zunächst die Summe Al + Be und nach der Maskierung des Aluminiums das Beryllium im aliquoten Teil bestimmt. Bei der Berylliumbestimmung in Bronzen stört das Kupfer, welches mit Zink entfernt wird. — *Ausführung.* Man löst 0,2 g Bronze in 5 ml Salpetersäure unter Erwärmen und erhitzt mit 5 ml Salzsäure (D 1,19). Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 10—15 ml gibt man 2—3 Zinkgranalien in die Lösung und kocht 15—20 min. Durch Zugabe eines weiteren Stückchens Zink überzeugt man sich von der Vollständigkeit der Cu-Fällung, filtriert und wäscht 3—4mal mit schwach salzsauer gemachtem Wasser. Zum Filtrat gibt man 10 ml 20%ige NaCl-Lösung, 10 ml 20%ige Ammoniumacetatlösung und 0,5 ml 0,1%ige Bromphenolblaulösung. Dann stellt man die Acidität ein und titriert mit 0,1 m Ammoniumfluoridlösung.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1175—1177 (1959) [Russisch]. Gorki-Staatsuniv. Uralsk (UdSSR). O. Gautsch

Als neuen Indicator für die komplexometrische Titration von Calcium und Magnesium empfehlen A. A. Abd el Raheem und A. S. Moustafa[1] *Omega Chromblaugrün BL.* Die grauen Kristalle dieses Monoazofarbstoffes lösen sich bei $p_H < 10{,}5$ in Wasser nur wenig mit blaugrüner, in Äthanol und Aceton mit blauer Farbe. Bei höheren p_H-Werten wird die Lösung rot. In Chloroform und Äther ist die Verbindung unlöslich. Der Indicator bildet mit vielen Kationen und Anionen Komplexe, wobei Farbänderungen auftreten. Mit Calcium und Magnesium schlägt die Farbe der blauen Lösung mit dem p_H-Wert 10 nach Rot um. Diese Farbänderung tritt noch auf bei einer Verdünnung von $1:2{,}5 \cdot 10^5$ bei Calcium und $1:4{,}1 \cdot 10^5$ bei Magnesium. — Zur *Bestimmung von Calcium oder Magnesium* gibt man zur Probelösung einige Milliliter Pufferlösung von p_H 10 (13,5 g NH_4Cl + 88 ml konz. Ammoniak in 250 ml), 2 ml Äthanol oder Aceton und soviel Indicatorlösung (0,1 g in 100 ml Äthanol), daß eine Rotfärbung auftritt. Dann titriert man mit 0,01 m ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag nach Blau. — Bei der *Bestimmung von Magnesium neben Aluminium* versetzt man vor der Titration die schwach saure Probelösung mit 1 ml 30%igem Triäthanolamin, Puffer- und Indicatorlösung.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 379—382 (1959). Public Health Labs. a. Nat. Res. Centre, Kairo (Ägypten). G. Denk

Calcium. *Glyoxal-bis(2-hydroxyanil)* wird als neuer Indicator für die *komplexometrische Bestimmung des Calciums* von D. Goldstein[1] vorgeschlagen. Bei der Titration werden 100 ml der Probelösung mit 10 ml 1 n Natronlauge, 1 ml 0,5%iger KCN-Lösung und 10 ml einer 0,02%igen Lösung des Anils in Äthanol versetzt. Anschließend wird mit 0,01 m ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag von Rosa nach Gelb titriert. Die Indicatorlösung ist in einer dunklen Flasche monatelang haltbar. Ba und Sr stören die Analyse.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 339—340 (1959). Min. Agric., Rio de Janeiro (Brasilien). G. Denk

Die manganometrische Calciumbestimmung haben S. Mizoguchi und K. Koizumi[1] einer kritischen Prüfung unterzogen. Die Verff. haben festgestellt, daß das Waschen des Calciumoxalatniederschlages auf dem Filter mit Wasser von 0—21° C (14mal mit je 10 ml) keinen Einfluß auf das Analysenergebnis hat, daß aber nicht mit 70° C heißem Wasser gewaschen werden darf. Weiterhin empfehlen die Verff., nicht zu weiches Filterpapier zu verwenden, die Titration zunächst nur mit dem in Schwefelsäure gelösten Niederschlag auszuführen und erst dann das Filterpapier dazu zu geben, und schließlich auf eine Verbrennung des organischen Materials in *Kalksteinproben* als unnötig zu verzichten.

[1] Jap. Analyst 8, 656—660 (1959). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass ref.). Yawata Welding Electrode Co., Ltd. (Japan). Klaus Brodersen

Strontium. *Einen Beitrag zur Abtrennung von Strontium-90 aus Lösungen* liefern K. H. Lieser und W. Hild[1] durch Untersuchungen über Isotopen- und Ionenaustausch von $^{90}Sr^{2+}$-Ionen und festen Erdalkalisulfaten. Es findet ein Ionenaustausch zwischen gelösten Sr^{2+}-Ionen und Ca^{2+}-Ionen bzw. Ba^{2+}-Ionen von festem $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ bzw. $BaSO_4$ statt. Die Geschwindigkeit dieses Austauschvorgangs ist ziemlich groß und proportional der Oberfläche des festen Erdalkalisulfats. Ferner wird das Löslichkeitsprodukt von $SrSO_4$ durch festes $BaSO_4$ erheblich vermindert. Man kann den Gehalt von Strontium-90-Lösungen weit unterhalb der Sättigungskonzentration von $SrSO_4$ durch Schütteln mit festem, feinverteiltem $BaSO_4$ innerhalb weniger Minuten erheblich herabsetzen. Der Effekt vergrößert sich noch bei längerer Berührungszeit, da infolge Rekristallisation von $BaSO_4$ weitere Sr^{2+}-Ionen auf genommen werden.

[1] Naturwissenschaften **46**, 599 (1959). Techn. Hochschule, Darmstadt.
H. Haug

Über die Bestimmung von radioaktivem Strontium in verschiedenartigen Proben berichten A. S. Goldin, R. J. Velten und G. W. Frishkorn[1]. Strontium-89 wird durch direktes Zählen des β-Zerfalls, Strontium-90 durch Zählen der β-Zerfälle des abgetrennten Tochterisotops Yttrium-90 bestimmt. Es müssen eine Reihe Verunreinigungen abgetrennt werden, insbesondere Ca, PO_4 und das Spaltprodukt ^{140}Ba. Die Vielfalt der Proben macht verschiedene Trennverfahren nötig. Im wesentlichen wird wie folgt verfahren: Das Strontium wird aus *Wasserproben* nach Zusatz von 1—2 mMol Strontiumträger als Carbonat gefällt. (Bei *Salzwasser* wird die große Menge Magnesium zuerst als 8-Oxychinolat abgetrennt.) Das $SrCO_3$ wird in Salpetersäure gelöst und durch Fällung von Strontiumnitrat aus 70%iger Salpetersäure von Calcium und Phosphat abgetrennt. Bei *Bodenproben (Schlammproben)* oder *biologischem Material* muß nach dem Veraschen auf trockenem oder nassem Wege (und eventuellem alkalischen Aufschluß des Rückstandes) ebenfalls eine Nitratfällung durchgeführt werden. — Zur weiteren Reinigung wird die Strontiumlösung auf p_H 5 gepuffert und nach Bariumzusatz mit Kaliumchromat gefällt. Danach wird einmal nach Zusatz von Fe^{3+}-Ionen, dann nach Zusatz von Zr^{4+} und La^{3+} (oder Cer) mit Ammoniak gefällt. Schließlich wird das Strontium als Carbonat ausgefällt und die gesamte Radio-Strontium-Aktivität gemessen. Dieser Niederschlag wird aufgehoben und, nachdem sich genügend ^{90}Y aus dem ^{90}Sr nachgebildet hat (nach 2 Wochen sind 97% des Zerfallsgleichgewichts erreicht), aufgelöst, das ^{90}Y aus der auf p_H 5 gepufferten Lösung mit 2-Thenoyl-trifluor-aceton extrahiert und mit 1 n Salzsäure ausgezogen. Nach dem Eindampfen wird das ^{90}Y gezählt. Der ^{89}Sr-Gehalt errechnet sich aus der gesamten Radio-Strontiummenge und der ^{90}Sr-Aktivität. — Die chemische Ausbeute von Strontium (die flammenspektroskopisch bestimmt wird) beträgt durchschnittlich 85%, die Wiedergewinnung von Yttrium durch

Lösungsmittelextraktion über 95%. Die Dekontaminationsfaktoren werden mit 10^4 angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1490—1492 (1959). Robert A. Taft Engng. Center, Cincinnati, Ohio (USA). H. Haug

Das Wachstum von $BaSO_4$-Primärkristallen verfolgen A. K. Babko und M. I. Štokalo[1] elektronenmikroskopisch unter verschiedenen Fällungsbedingungen. Es werden 2 Wege des Wachstums festgestellt: Das Wachstum bei weiterer Reaktion von Ba^{2+} mit SO_4^{2-} im Überschuß des Fällungsmittels, welches die Entstehung großer, regelmäßiger Kristalle herbeiführt, und die Alterung, wobei auch eine Vervollkommnung der Teilchenformen des $BaSO_4$-Niederschlages erfolgt. Diese Formänderung beruht auf der Auflösung scharfer Kanten von einzelnen kreuzförmigen Doppelkristallen. Es wird weiter der Zusammenhang der Kristallformen mit der Mitfällung von Chlorid und Permanganat untersucht und festgestellt, daß die Mitfällung immer dann sehr groß ist, wenn sich Kristalle mit verzweigter Oberfläche bilden.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 279—782 (1959) [Russisch]. Inst. allg. anorg. Chem., Akad. Wiss. UkrainSSR. K. Hertzog

Ein Verfahren zur schnellen papierchromatographischen Trennung von Ba, Ca, Sr und Mg geben G. de Vries, M. J. Hardonk und K. H. J. Buschow[1] an. — *Arbeitsweise.* Die Erdalkalien einschließlich Mg werden aus dem Filtrat der Ammoniumsulfidgruppe nach Scheinkmann[2,3] abgetrennt. Die Erdalkalicarbonate werden in so wenig wie möglich 2 n Salzsäure gelöst (Lösung A). Der größte Teil der Lösung A wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand in sehr wenig Wasser, gegebenenfalls nur teilweise, gelöst (Lösung C). Die Vergleichslösung (Lösung B) enthält die Chloride von Mg, Ca, Sr und Ba in einer Konzentration von 20 μg im Mikroliter. Es wird ein Rundfilter (Schl. & Sch. 589[2]) von 150 mm Durchmesser verwendet. Auf dem Durchmesser wird in einem Abstand von 25 mm vom Mittelpunkt ein Punkt eingezeichnet, um den ein Kreis von 20 mm Durchmesser geschlagen wird. Auf dem zum Mittelpunkt des Filterpapieres hinweisenden Stück des Kreises wird im Abstand von etwa 7 mm jeweils 1 μl der 3 Lösungen aufgetragen. Der Auftragungspunkt der Lösung B liegt auf dem Durchmesser des Filters und zwischen denen der beiden anderen. Der Mittelpunkt des Kreises wird zu einem Loch von 2—3 mm Durchmesser erweitert. Durch dieses Loch wird ein Docht aus einem quadratischen Stück der gleichen Papiersorte von 15×15 mm gesteckt. Das Röllchen darf oben nicht über den Rand des Papierbogens herausragen. Die chromatographische Kammer besteht aus 3 Petri-Schalen. Eine kleinere Schale wird exzentrisch in eine größere eingesetzt. Sie enthält das Lösungsmittel (8 n Salzsäure-Methylalkohol-Tetrahydrofuran [70:20:10] mit 0,1% Oxin, jede Woche frisch zu bereiten). Über den Rand der größeren Schale wird das Rundfilter so gelegt, daß in geneigtem Zustand der Docht nicht feucht wird. Über die größere Schale wird eine passende andere als Deckel gelegt. In der Schräglage wird das Papier $^1/_2$ Std äquilibriert, in horizontaler Lage wird etwa $^3/_4$ Std chromatographiert. Nach dem Trocknen an der Luft oder mit dem Fön wird das Papier über konzentriertem Ammoniak geräuchert. Im UV-Licht werden Zonen mit grüner oder bläulich-grüner Fluorescenz bei folgenden R_c-*Werten* sichtbar: *Mg 0,38—0,44, Ca 0,54—0,60, Sr 0,64—0,72, Ba 0,81—0,95*. 1 μg jedes der 4 Kationen kann neben der 100fachen Menge von jedem der drei anderen Kationen nachgewiesen werden, bei Mg ist die Empfindlichkeit sogar 0,25 μg.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 568—571 (1959). Vrije Univ., Amsterdam (Holland). — [2] Van Nieuwenburg, C. J., u. J. W. L. van Ligten: Kwalitatieve chemische Analyse, 4. Auflage, S. 185. D. B. Centen, Amsterdam 1956. — [3] Scheinkmann, A.: Diese Z. **83**, 185 (1931). R. Ellmer

Für die komplexometrische Bestimmung von Aluminium und Chrom(III) in Gemischen verwenden C. Liteanu, I. Crişan und C. Calu[1] eine Abänderung der von R. Patzak und G. Doppler[2] beschriebenen Methode. Zur Bestimmung der Summe Al + Cr erwärmt man die Lösung mit einem ÄDTA-Überschuß bei etwa p_H 4 und titriert den unverbrauchten ÄDTA-Rest bei 40° C mit $FeCl_3$-Lösung zurück. Die austitrierte Lösung wird nun auf etwa p_H 1 gebracht und erwärmt, wobei das Aluminiumkomplexonat quantitativ in Aluminiumion und ÄDTA zerfällt, während der beständigere Chromkomplex unangegriffen bleibt. Setzt man also die Titration mit $FeCl_3$-Lösung fort, so entspricht der neue Verbrauch an Maßlösung dem freigesetzten ÄDTA, das der Aluminiummenge äquivalent ist. Nach den mitgeteilten Beleganalysen stimmen die Ergebnisse befriedigend mit den jodometrisch (für Cr) bzw. gravimetrisch (für Al) erhaltenen Zahlen überein. Es werden mathematische Gleichungen entwickelt, welche die p_H-Werte zu berechnen gestatten, bei denen die Komplexe teilweise oder ganz zerfallen. Das Verfahren wird zur *Untersuchung von Gerbstofflösungen* empfohlen. — *Ausführung.* Man versetzt die zu untersuchende Lösung, die nicht mehr als 4 mg Cr enthalten soll, mit einem Überschuß an ÄDTA-Lösung, bringt mit Essigsäure-Acetatpuffer auf etwa p_H 4 und erhitzt 5 min lang zum Kochen, wobei sich die Lösung rotviolett färbt. Nach dem Abkühlen auf 40° C titriert man mit 0,02 m $FeCl_3$-Lösung in Gegenwart von Sulfosalicylsäure bis zur Rotfärbung. Hierauf bringt man mit Salzsäure auf etwa p_H 1 und titriert bei 60° C mit der $FeCl_3$-Lösung weiter bis zum nochmaligen Farbumschlag nach Rot. — Die Maßlösung ist eine 0,02 m $FeCl_3$-Lösung, die man mit Essigsäure-Acetatpuffer auf etwa p_H 2,5 bringt. Ihr Titer wird gravimetrisch als Fe_2O_3 festgestellt. Der Titer der ÄDTA-Lösung wird gegen die $FeCl_3$-Lösung gestellt.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **10**, 351—355 (1959). [Rumänisch]. (Mit russ., dtsch., franz. u. engl. Zus.fass.). Univ. Cluj (Rumänien). — [2] Diese Z. **156**, 248 (1957).

A. Kurtenacker

Seltene Erden. W. W. Wendlandt und J. L. Bear[1] haben die *thermische Zersetzung* der kristallwasserhaltigen Chloride der Seltenen Erden mit Hilfe der differentiellen Thermoanalyse untersucht und festgestellt, daß die erhaltenen Thermogramme zur Identifizierung der einzelnen Seltenen Erden dienen können. (0,200—0,215 g der Salze wurden mit geglühtem Aluminiumoxyd im Verhältnis 1:1 gemischt und mit der Geschwindigkeit von 10,5° C/min erhitzt.) Nach ihrem Verhalten kann man die Erden in 4 Gruppen einteilen. Gruppe I (La, Ce, Pr, Nd), ist dadurch gekennzeichnet, daß im Thermogramm ein oder zwei kleine, durch endotherme Reaktionen bedingte Spitzen vor den starken Entwässerungsendothermen auftreten. Die kleinen Endothermen hängen mit dem teilweisen Schmelzen der Salze zusammen. Bei 400—500° C gehen die Salze endotherm in die Oxychloride über, was wieder entsprechende Spitzen in den Thermogrammen bedingt. — Gruppe II (Sm, Eu, Gd) gibt ein breites Dehydrationsband mit scharfen Endothermeinschnitten bei 160—180° C und Maxima bei 390—400° C, die mit der Bildung der Oxychloride zusammenhängen. Bei Gruppe III (Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm) ist die Dehydrationsendotherme in 2 Maxima bei 175—190° C und 205—240° C aufgesplittert, ebenso treten auch im Gebiet der Oxychloridbildung mehrere kleine Maxima auf. Gruppe IV (Yb, Lu) ist durch neue, scharfe Endothermen bei 310 bis 325° C gekennzeichnet.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 439—442 (1959). Technol. College, Lubbock, Texas (USA).

A. Kurtenacker

Zur komplexometrischen Titration der Seltenen Erden (R^{3+}) fällen S. Misumi und T. Taketatsu[1] mit Oxalsäure, lösen den Niederschlag mit 0,01 n ÄDTA-Lösung wieder auf, wobei eine Komplexverbindung mit dem Molverhältnis Seltene Erden:

ÄDTA:Oxalat = 1:1:1 entsteht. Das überschüssige ÄDTA wird mit 0,01 m Magnesiumsulfatlösung zurücktitriert. — *Ausführung.* 10 ml der schwach sauren Probelösung mit 1—5 mg R^{3+}-Ionen erwärmt man auf 60° C, versetzt mit 20 ml gesätt. Oxalsäurelösung, läßt mehrere Stunden bei 60° C und dann über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, filtriert durch Filtertiegel Nr. 4 und wäscht mit einer gesätt. Lösung von Oxalsäure. Zum Niederschlag gibt man im Becherglas 25 ml Wasser, erwärmt auf 50—60° C, löst mit einem Überschuß an 0,01 m ÄDTA-Lösung und 2 ml 2 n Ammoniak und erwärmt 5 min auf 50—60° C. In der Lösung stellt man mit 2 ml Pufferlösung (1 Mol NH_4Cl/l Mol Ammoniak) und verd. Ammoniak p_H 10,5 ein, verdünnt auf 60 ml und titriert den Überschuß an ÄDTA mit 0,01 m $MgSO_4$-Lösung, die gegen ÄDTA-Lösung eingestellt wurde, unter Verwendung von Eriochromschwarz T als Indicator zurück. — Die Glasgefäße kocht man zur Reinigung 3 Std mit 2%iger alkalischer ÄDTA-Lösung, läßt über Nacht stehen und spült dann gründlich mit Wasser aus.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **32**, 873—876 (1959). Kyushu Univ., Hakozaki, Fukuoka (Japan). G. Denk

Die spektralanalytische Bestimmung von Beimengungen anderer Seltener Erden in reinen Seltenen Erd-Präparaten beschreibt T. I. Grišina[1]. Die Messungen erfolgen mit einem Diffraktionsspektrographen DFS-3. Die Seltenen Erden werden wie üblich in Form ihrer Chloride in 5%iger Lösung (bezogen auf Metall) in 1%iger Salzsäure auf die Elektrode gebracht. Es genügt 1 mg des Analysenmaterials. Es wird mit einem Strom von 8 Amp. bei 220 V verdampft. Die Ergebnisse und die verwendeten Linien zeigt die Tabelle. Der Fehler beträgt etwa ± 5%. Wenn die Konzentration von Tm in Er > 0,1%, verwendet man eine 1%ige Lösung, zur Bestimmung von Yb in Tm im erstgenannten Konzentrationsbereich wurde eine 0,05%ige Tu-Lösung in 1%iger Salzsäure genommen.

Tabelle

Bestimmtes Element	Analytische Linien	Konzentrationsgebiet des bestimmten Elementes %	Elektrode
Y in Tb	Y 3774,33; Tb 3761,95	0,02 —0,2	Kupfer
Gd in Tb	Gd 3768,41; Tb 3761,95	0,02 —1	Kupfer
Y in Dy	Y 3774,33; Dy 3777,99	0,007—0,2	Kupfer
Dy in Ho	Dy 4211,72; Ho 4219,13	0,02 —1	Kupfer
Ho in Er	Ho 4103,84; Er 4104,01	0,02 —1	Kupfer
Tm in Er	Tm 3362,61; Er 3369,22	0,005—1	Kohle
Yb in Tm	Yb 3289,37; Tm 3291,00	0,05 —1	Kohle
Yb in Tm	Yb 3987,99; Tm 3926,74	0,005—0,2	Kupfer
Er in Tm	Er 3906,32; Tm 3912,90	0,02 —1	Kupfer
La in Pr	La 3337,49; Pr 3340,53	0,005—0,1	Kohle
Nd in Pr	Nd 4358,17; Pr 4356,67	0,1 —1	Kohle
Sm in Nd	Sm 4433,87; Nd 4436,68	0,05 —1	Kohle
Pr in Nd	Pr 4408,84; Nd 4419,62	0,1 —1	Kohle
Nd in Sm	Nd 4303,57; Sm 4300,16	0,02 —1	Kohle
Eu in Sm	Eu 3819,66; Sm 3818,35	0,005—0,2	Kupfer

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 427—430 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatl. Lomonosov-Univ. Moskau. K. Hertzog

Die Trennung der Seltenen Erden mit stark basischen Anionenaustauscherharzen behandelt R. Dybczyński[1]. Die Lanthaniden werden an dem Austauscher Amberlite IRA-400 in der ÄDTA-Form gebunden und können bei Herabsetzung des p_H-Wertes desorbiert werden. An Hand der Stabilitätskonstanten der ÄDTA-Komplexe der Seltenen Erden wird gezeigt, daß auf diesem Wege eine Trennung durch Säulenchromatographie möglich sein muß. Die praktische Durchführung wird an dem Beispiel der Trennung der radioaktiven Isotopen ^{144}Ce und ^{147}Pm beschrieben. Zur Herstellung der Austauschersäule behandelt man Amberlite IRA-400 in der Acetatform (Korngröße 0,07—0,10 mm) mit einer Lösung, die an Natriumacetat 0,02 n, an Essigsäure 0,2 n und an $Na_2 \cdot$ ÄDTA 0,02 n ist (p_H 3,62). Mit diesem so vorbereiteten Austauscher füllt man eine Säule von $0{,}46 \times 55$ cm und wäscht sie mit Wasser gründlich aus. Auf die Säule bringt man eine Lösung von $^{144}CeCl_3$ und $^{147}Pm(NO_3)_3$ und eluiert anschließend mit der vorerwähnten Behandlungslösung, die mit einer Geschwindigkeit von 0,60 ml/min · cm² durchfließt und in Fraktionen von 5—10 ml aufgefangen wird. Jeweils 1 ml der Fraktionen wird eingedampft und die Strahlungsaktivität mit einem Zähler gemessen. Die Trennung ist vollständig. Aus Gemischen werden die Bestandteile in der Reihenfolge der zunehmenden Atomgewichte eluiert.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 531—534 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Kernforsch. Warschau (Polen). H. Freytag

Ein chromatographisches Verfahren zur Bestimmung der Ceriterden wird von G. Brunisholz und J. P. Quinche[1] beschrieben. Die Seltenen Erden (40—50 mg R_2O_3) werden als Äthylendiamintetraacetatkomplexe, NH_4[R-ÄDTA], auf die Säule gebracht, die das Harz Dowex 50 WX 2 in der Form H^+/Cu^{2+} (200—400 mesh) enthält und einen Durchmesser von 2 mm und eine Länge von 70 cm hat. Als Eluiermittel dient eine 0,04 m Lösung von $(NH_4)_3$H-ÄDTA, die mit Essigsäure auf p_H 4,6 gebracht wird (Geschwindigkeit der Elution: 4 ml/24 Std). *Pr*, *Nd*, *Ho* und *Er* sind auf dem schwach gefärbten Harz direkt sichtbar. *La*, *Sm*, *Eu* und *Dy* lassen sich durch ihre Fluorescenz im UV-Licht erkennen. *Ce* absorbiert das ultraviolette Licht stark und ist daher durch seine geringe Fluorescenz nachweisbar. Die anderen Seltenen Erden dagegen sind nicht sichtbar. Aus der Länge der Zonen kann auf den Gehalt geschlossen werden. Das Verfahren ist zur Bestimmung der einzelnen Ceriterden und der Summe der Yttererden geeignet.

[1] Chimia (Aarau) **13**, 331 (1959). École de Chimie, Lausanne (Schweiz).
G. Denk

Das System NH_4[Y-ÄDTA]-NH_4[Yb-ÄDTA]-H_2O bei 0° C wurde von G. Brunisholz und M. Randin[1] im Anschluß an frühere Arbeiten über die Trennung der Seltenen Erden mit Äthylendiamintetraessigsäure[2] untersucht. Die beiden Metalle bilden die isomorphen Hexahydrate NH_4[Y-ÄDTA] · 6 H_2O und NH_4[Yb-ÄDTA] · 6 H_2O. Da die Löslichkeit des Ytterbiumsalzes etwas geringer ist, reichert es sich beim Umkristallisieren im Rückstand an, jedoch nur in sehr geringem Maße, da zwischen den beiden Verbindungen eine lückenlose Reihe von Mischkristallen existiert.

[1] Helv. chim. Acta **42**, 1924—1926 (1959). Univ. Lausanne (Schweiz). — [2] Helv. chim. Acta **41**, 195 (1958); vgl. diese Z. **165**, 286 (1959). G. Denk

Die Trennung der Yttererden durch fraktionierte Kristallisation ihrer ÄDTA-Komplexe beschreiben G. Brunisholz und M. Randin[1]. Wie schon früher berichtet[2], treten dabei die 2 Bodenkörper NH_4[R-ÄDTA] · 8 H_2O (α-Phase) und NH_4[R-ÄDTA] · 6 H_2O (η-Phase) auf, zwischen denen eine Mischungslücke besteht. Das Oxydgemisch der Seltenen Erden wird unter Rühren in der berechneten Menge

H_4[ÄDTA] und einem Überschuß von 1—2% Ammoniak bei 90° C gelöst. Der p_H-Wert soll dann etwa 5,7 betragen. Die Lösung wird so verdünnt, daß in 1 l 1 g-Atom der Seltenen Erden enthalten ist und dann auf 30° C abgekühlt, wobei die Kristallisation der α-Phase beginnt. Um einen gut filtrierbaren Bodenkörper zu erhalten, wird die Temperatur langsam auf 15° C und schließlich unter Eiskühlung auf 1—2° C erniedrigt. Nach $^1/_2$ Std wird filtriert und mit 70—95%igem Alkohol gewaschen. Der Niederschlag wird mikroskopisch auf Reinheit geprüft. Nach dem Einengen kristallisiert aus der Mutterlauge beim raschen Abkühlen unter 20° C innerhalb 1 Std die η-Phase aus. Nach mehrmaliger Kristallisation in üblicher Weise kann eine α-Phase erhalten werden, in der sich rund 100% des *Samariums*, 96% des *Gadoliniums* und 1% des *Yttriums* befinden. Die η-Phase enthält 4% des Gadoliniums, 99% des Yttriums und je 100% des *Erbiums* und *Holmiums*.

[1] Helv. chim. Acta **42**, 1927—1938 (1959). Univ. Lausanne (Schweiz). — [2] Brunisholz, G., u. R. Cahen: Helv. chim. Acta **41**, 195 (1958); vgl. diese Z. **165**, 286 (1959). G. Denk

In einer weiteren Arbeit untersuchen G. Brunisholz und E. Vescovi[1] das System *Na[La-ÄDTA] — Na[Pr-ÄDTA]* — H_2O bei 0°, 35° und 50° C. Während Praseodym im gesamten Temperaturbereich nur die Verbindung Na[Pr-ÄDTA] · 8 H_2O bildet, existieren vom Lanthan 3 verschiedene Hydrate mit 9, 8 und 3 H_2O, deren Umwandlungspunkte bei 30° C und etwas über 40° C liegen. Aus Lösungen, die beide Elemente enthalten, kristallisieren bei 0° C die Bodenkörper Na[(La, Pr)-ÄDTA] · 6 H_2O und Na[(Pr, La)-ÄDTA] · 8 H_2O, zwischen denen eine Mischungslücke besteht. Bei 35° C liegt eine lückenlose Reihe von Mischkristallen der Zusammensetzung Na[(La, Pr)-ÄDTA] · 8 H_2O vor. Bei 50° C dagegen tritt wieder eine Mischungslücke zwischen Na[(La, Pr,)-ÄDTA] · 3 H_2O und Na[(Pr, La)-ÄDTA] · 8 H_2O auf. Die Natriumsalze sind zur Trennung der Seltenen Erden weniger geeignet als die Ammoniumsalze.

[1] Helv. chim. Acta **42**, 1938—1945 (1959). Univ. Lausanne (Schweiz). G. Denk

[1] *Die spektralanalytische Bestimmung von Samarium neben Seltenen Erdmetallen* der Cer-Gruppe führen V. L. Kustas und G. V. Lazebnaja[1] in 0,2—25%iger Lösung der Proben in 1%iger Salzsäure durch (entsprechend etwa 0,001—0,1% Sm in der Lösung). Von der Lösung wird 1 Tr. auf eine Graphitelektrode gegeben, auf welcher zuvor 1 Tr. einer 3%igen benzolischen Polystyrollösung verdampft worden ist. (Die Elektrode wird bei 100° C getrocknet.) (Technische Daten: Wechselstrombogen, ca. 10 Amp., Gitterspektrograph 1200 St/mm, Spaltbreite 15 μ, obere Elektrode ⌀ 6 mm, untere Elektrode ⌀ 4 mm.) Zur Auswertung dient die Linie: Sm II 4433,88 Å in Verbindung mit jeweils einer der Linien: Ce II 4418,78, Ce 4437,78, La II 4435,8, La II 4443,08, Pr II 4438,18, Nd 4436,70 oder Nd II 4426,18 Å. Der mittlere relative Fehler schwankt zwischen $\pm$ 4,2% (in Cer) und $\pm$ 1,3% (in Lanthan).

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 958—959 (1959) [Russisch]. H. Wunderlich

Uran. *Die spektrophotometrische Bestimmung von Uran mit Quercetinsulfonsäure* beschreibt T. Kanno[1]. Die wasserlösliche Quercetinsulfonsäure bildet in neutraler Lösung mit Uranionen einen braunen wasserlöslichen Komplex, dessen Absorptionsmaximum bei 460 nm liegt. Da die Absorption der Reagenslösung oberhalb von p_H 6,5 stark zunimmt, muß der p_H-Wert der Meßlösung zwischen 6,0 und 6,5 liegen und die Reagenskonzentration $4{,}8 \cdot 10^{-4}$ Mol/l betragen. Die Einmeßkurve erfüllt zwischen 1—12,5 μg U/ml im Bereich von 460—490 nm das Lambert-Beersche Gesetz. Der molare Extinktionskoeffizient ist 17600. Gute Ergebnisse

werden erzielt, wenn das Uran aus ammoniumnitrathaltiger Lösung mit Tributylphosphat (TBP) extrahiert wird; dann stören nicht 250 mg Al und Fe, 150 mg Ca, 50 mg Ba, 10 mg V und W, 6 mg Zn, Ni, Co, Cu, Mn, 4,5 mg Pb und Sr, 1 mg Mo, Sn und Sb. Thoriummengen bis 250 μg können durch Zugabe von ÄDTA (bei einer Konzentration von 0,005%) maskiert werden. Größere Thoriumgehalte (5 mg) können neben den oben angeführten Elementen aus 7 n salzsaurer Lösung mit TBP extrahiert werden und stören dann die Bestimmung nicht.

[1] Jap. Analyst 8, 633—638 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Res. Inst. Mineral Dressing a. Metallurgy, Tohoku Univ. (Japan). H. Pohl

Das System Uran(VI)/ÄDTA untersuchen D. I. Rjabčikov, P. N. Palei und Z. K. Michailova[1] mit Hilfe spektrophotometrischer und konduktometrischer Methoden unter Verwendung von Ionenaustauschern und kommen zu folgenden Ergebnissen: Die gebildeten Uran/ÄDTA-Komplexe besitzen eine geringe Stabilität, die mit steigendem p_H-Wert (p_H 3 → p_H 8) zunimmt. Es handelt sich dabei um Komplexe des Uranylions (UO_2^{2+}), die unterhalb p_H 3 völlig dissoziiert sind. Verff. nehmen an, daß sich zwei verschiedene Komplexe bilden: ÄDTA:Uran = 1 und 0,5, deren Bildung vom Mischungsverhältnis in der Ausgangslösung abhängt. Aus Methanol/Aceton (2:1) konnten Verff. zwei kristallisierte Verbindungen isolieren, denen die folgenden empirischen Formeln zugeschrieben werden $(UO_2)_2$ÄDTA 3 · H_2O (bei p_H 4) und $(NH_4)_2UO_2$ · ÄDTA · 3 H_2O (bei p_H 5,5) angegeben wird.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 581—587 (1959). [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Vernadskij-Inst., Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. H. Wunderlich

Uran kann in Gegenwart von Fe, V, Mo und Ti nach V. M. Zvenigorodskaja und M. I. Rjaničeva[1] *titrimetrisch* bestimmt werden. U^{VI} wird mit Fe^{2+} in Gegenwart von HF zu U^{IV} reduziert, welches in Form von $NaUF_5$ ausfällt und vanadatometrisch bestimmt wird. Von den Begleitelementen bleiben Nb, Ta, Mo, Ti u. a. bei der Fluoridfällung in Lösung, andere fallen mit aus, stören aber die oxydimetrische Titration nicht, wie Fe^{3+}, Al, Ca und die Seltenen Erden. — *Analysengang.* Je nach U-Gehalt (3—60%) löst man 0,2—1 g der Analysenprobe in Königswasser, dampft ein und nimmt den Rückstand mit 23—25 ml 1:1 verd. Schwefelsäure auf. Man erhitzt bis zum Erscheinen weißer Nebel, verdünnt mit 50—60 ml Wasser, kocht 20—30 min zum Lösen der Salze und füllt auf 200 ml auf, so daß die Lösung etwa 2 n an Schwefelsäure wird. Man nimmt 25—50 ml ab (berechnet auf den späteren Verbrauch von 10—20 ml 0,01 oder 0,005 n Vanadatlösung) und gibt die berechneten Mengen an Reagentien dazu, so daß die Lösung 1 n schwefelsauer ist und 2% Mohrsches Salz, 2% Na_2SO_4 (wasserfrei) sowie 10 Vol-% 40—48%ige Flußsäure enthält bei einem Endvolumen von 100 ml. Nach 5 Std oder am anderen Tag filtriert man und wäscht den Niederschlag mit einer Waschlösung (p_H 2) aus 50 ml Flußsäure + 40 g Ammoniumacetat im Liter eisenfrei. Den Niederschlag löst man in 90 ml 33 vol-%iger Schwefelsäure und 10 ml gesätt. Borsäurelösung, versetzt mit 2—3 Tr. Phenylanthranilsäurelösung (0,1%ig) und titriert mit 0,01 oder 0,005 n Vandatlösung bis zum Umschlag nach Rosaviolett. Der mittlere Fehler beträgt etwa 1%. Die Bestimmung von 10—12 Proben dauert, nicht gerechnet die Wartezeit vor dem Filtrieren, 10—12 Std.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 457—462 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)
K. Hertzog

Zur Bestimmung freier Säure in Uran(VI)-lösungen lassen Z. I. Dizdar und I. D. Obrenović[1] die zu untersuchende Lösung über einen Kationenaustauscher in H-Form laufen, titrieren dann im Durchlauf die Gesamtsäure und subtrahieren davon den Betrag an Säure, der auf das in einer besonderen Probe bestimmte Uran

entfällt. Es kann auch das vom Austauscher gebundene Uran eluiert und bestimmt werden, so daß eine besondere Probe entbehrlich ist. Es werden Säulen mit 2 g Dowex 50 X 8 (100—150 mesh) von 100 mm Höhe und 8 mm ⌀ verwendet und salpetersaure Lösungen von Uranylnitrat mit dem Verhältnis U/freier Säure zwischen 1:25 und 52:1 (in Äquivalenten) und Säurekonzentrationen von 0,02—7,6 n untersucht. Bei höherer Säurekonzentration wird Uran nicht mehr vom Austauscher vollständig gebunden. Bei Verwendung kleinerer Säulen mit etwa 0,5 g Austauscher können noch etwa 0,008 mval Säure bestimmt werden. Es läßt sich auch freie Schwefelsäure in Uranylsulfatlösungen bestimmen (Harzbett 50 × 5 mm), aber nur bis zu einem Verhältnis von U: H_2SO_4 bis etwa 1:5 (in Äquivalenten). Auch bei Gegenwart von hydrolysierbaren Kationen, wie z. B. Aluminium, ist das Verfahren brauchbar, es muß dann nur auch das Aluminium gesondert ermittelt werden. Das mit kleinen Mengen (0,5—2 ml) auskommende Verfahren liefert gute Werte.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 560—563 (1959). Inst. Nuclear Sci. „Boris Kidrich", Belgrad (Jugoslawien). R. Klement

Plutonium. A. J. Johnson und E. Vejvoda[1] behandeln die spektrochemische *Bestimmung von spurenförmigen Verunreinigungen in Plutoniumnitratlösungen.* Diese Aufgabe wird erschwert durch den Linienreichtum des Plutoniums und die dadurch verursachten zahlreichen Koinzidenzmöglichkeiten mit den Nachweislinien der Verunreinigungen. Die Verff. umgehen diese Schwierigkeit durch die gewählte Anregungsart, einen Hochspannungswechselstrombogen von 2400 V und 4,5 Amp. sowie durch Zusatz von Natriumfluorid als spektrochemischen Puffer bzw. Trägersubstanz, wodurch die Intensität des Plutoniumsspektrums stark gedrückt wird, während die Verunreinigungslinien, z. B. *Cr* 2843,25 Å, *Mg* 2852,13 Å und *Pb* 2833,07 Å vergleichsweise stärker herauskommen. Die Anregung erfolgt auf flach ausgedrehten mit einer ätherischen Lösung von Apiezonfett abgedichteten Graphitelektroden, auf denen 25 µl Analysenlösung mit dem Zusatz von NaF eingetrocknet werden. Da besonderer Wert auf hohe Analysengeschwindigkeit gelegt wurde, bestimmten die Verff. die Konzentration der meisten Verunreinigungen nur durch Intensitätsvergleich mit Standardspektren. Lediglich für die Bestimmung von *Fe*, *Mo* und *V* wird mit Co ein Bezugselement benutzt mit den Analysenlinienpaaren Fe 3059,09/Co 3147,06 Å, Mo 3193,97/Co 3082,62 Å und V 3185,40/Co 3147,06 Å. Da die Analysenproben wechselnden Pu-Gehalt hatten, wurden diese auf etwa 500 µg Pu in den 25 µl gebracht, die auf den Elektroden eingetrocknet wurden. Die Pu-Konzentration wurde durch Zählung der α-Teilchen bestimmt. Standardproben wurden für 34 Elemente aus entsprechenden Stammlösungen synthetisch hergestellt und auf den Elektroden eingetrocknet, und erst dann wurden in einem Manipulator für radioaktives Material noch 500 µg Pu aus 25 µl einer reinen Plutoniumnitratlösung auf den Elektroden eingedampft. Im Hinblick auf die Wirkungsweise von NaF als spektrochemischem Puffer bzw. Träger wird die Bedeutung der Pu-Konzentration auf die Linienintensität der Verunreinigungen untersucht. Bei Pu-Mengen auf den Elektroden zwischen 130 und 1040 µg zeigten sich mit steigenden Plutoniummengen deutliche Verstärkungseffekte bei *Ni* und *Sn*, Intensitätsschwächungen bei *Al* und *Pb*. Indifferent verhalten sich bei erheblicher Schwankungsbreite der beobachteten Intensitäten *Cu*, *Fe*, *In* und *Mo*. Wechselnde Calciumgehalte zeigen keinen wesentlichen Einfluß auf die Linienintensität von *Al*, *Cu* und *Ni*.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1643—1646 (1959). Rocky Flats Plant, The Dow Chem. Co., Denver, Colo. (USA). J. van Calker

Über die Anwendung einiger Zuschläge bei der spektralanalytischen Bestimmung von seltenen Elementen berichten M. M. Košeleva und T. I. Kuznecova[1]. Zufriedenstellende Werte erhält man, wenn man Proben, die auf *Ga*, *In*,

Tl und *Ge* untersucht werden sollen, mit Calciumfluorid (2:1 bei Ga und Ge) bzw. Natriumfluorid (1:2 für In und Tl) versetzt, weil sich die Verdampfungsgeschwindigkeit der zerstreuten Elemente erhöht, die Schwärzungsdichte der Spektrallinien zunimmt und die Verdampfung des Eisens behindert wird. Das Abfunken im Gleichstrombogen geschieht nach bekannter Art und die Spektren werden photographiert, wobei man unter Hinzuziehen von Standardproben für Ga die Linie 2943,637 Å, für Ge 3039,064 und 2709,23, für In 3039,356 und 3256,09 und für Tl 2767,87 und 3519,24 Å verwendet. Es werden Eichkurven für getrennte Konzentrationsbereiche benutzt: 0,1—0,0025%, 0,0025—0,0005% und 0,001—0,00025%. Bei der Galliumbestimmung muß man mit einem Fehler von rund 10%, bei In 9%, bei Tl 8% und bei Germanium etwa 5% rechnen.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 964—965 (1959) [Russisch]. Wiss. Inst. f. Düngemittel und Insektofungizide. O. Gautsch

Die amperometrische Galliumbestimmung in Anwesenheit von Phosphat wird von N. N. Čudinova[1] mit ÄDTA durchgeführt werden. Man titriert bei 0,8—1,0 V (bezogen auf gesätt. Kalomelelektrode). Der Titer der 0,05 M ÄDTA-Lösung wird mit Zinkchlorid bestimmt. Die 1,5—40 mg Ga enthaltende Lösung (mit 100 bis 1000fachem Überschuß an PO_4^{3-} wird mit Salzsäure (1:1) bis zur Auflösung des $GaPO_4$ versetzt ($p_H \sim 1{,}5—2{,}5$). Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 25 ml kann titriert werden. Die Analysenfehler sind kleiner als 0,5%.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 636 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. allg. u. anorg. Chem., Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. O. Gautsch

Zum Messen von radioaktivem Kohlenstoff (^{14}C) mit einem Geiger-Zähler benützten F. Dutka, O. Orient und D. Gal[1] eine Apparatur mit einer Zählröhre von 15 ml Volumen, Wolframanode von 80 mm empfindlicher Länge und Nickelkathode von 16 mm ⌀. Die Bestimmung der Charakteristik der Röhre geschah mit aus Ba $^{14}CO_3$ entwickeltem $^{14}CO_2$, welches mit inaktivem Kohlendioxyd verdünnt wurde. Bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff, bzw. absolutem Alkohol als löschendem Dampf ohne äußeren Löschkreis ist die Steilheit der Charakteristik und Reproduzierbarkeit ungenügend. Wird aber ein äußerer Löschkreis angewendet, erhält man ein gut reproduzierbares, genügend langes, flaches Plateau und 60000 Impulse/min sind meßbar. Der Untergrund wurde ohne Abschirmung zu 50 Impulse/min gefunden und der „memory effect" ist vernachlässigbar.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **65**, 328—329 (1959) [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Budapest Agrochem. Forsch. Inst. (Ungarn). J. Plank

Als Reagens für die gravimetrische Bestimmung von Zirkonium empfehlen S. B. Sant und B. R. Sant[1] *Thiodiglykolsäure*, die mit Zirkonylsalzen in der Wärme einen weißen, kristallinen Niederschlag von der Formel $OZrS(CH_2COO)_2$ ergibt, der zu ZrO_2 verglüht wird. Co, Ni, Zn, Mg, Cd, Mn, Al, Pb, Ti, Be und die Erdalkalien stören als Chloride oder Nitrate bis zu Mengen von 0,1 g nicht. Bei Gegenwart von Vanadyl-, Uranyl-, Eisen(II)- oder Chrom(III)-ionen werden noch brauchbare Werte erhalten, wenn die Säurekonzentration in der Fällungslösung auf 0,4 n gebracht wird. Ce^{IV} muß zu Ce^{III} reduziert werden. Die von Thorium ausgehende Störung kann behoben werden, wenn in 0,4 n Säure gefällt und mit warmer 0,15—0,2 n Salzsäure gewaschen wird. — *Arbeitsweise.* Die Zirkonylnitratlösung versetzt man mit so viel Salpeter- oder Salzsäure, daß sie etwa 0,2 bis 0,4 n daran wird, verdünnt auf 100 ml, gibt 15—20 ml einer 5%igen Lösung von

Thiodiglykolsäure hinzu und erhitzt 20 min auf dem Dampfbad. Nach 1 Std filtriert man durch Whatman-Papier Nr. 42, wäscht mit heißem Wasser, glüht den Rückstand und bringt das Zirkoniumdioxyd zur Auswaage.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 221—223 (1959). Mt. Holyoke College, So. Hadley, Mass. u. Univ. Baton Rouge, La. (USA). G. Denk

Eine gasvolumetrische Methode zur Bestimmung von Ammoniumsalzen durch die bekannte Reaktion des Ammoniaks mit Hypobromit teilt J. Polčin[1] mit. Zur Ausführung wird eine einfache Apparatur angegeben, die aus einem 50 ml-Erlenmeyer-Kolben besteht, der mit einem graduierten (0,1 ml) Gasauffangrohr über einen 3-Wegehahn durch einen Gummischlauch verbunden ist. Man gibt in den Kolben 1,5—2 g Borax und 10 ml einer 15%igen KBr-Lösung. Man schaltet für 0,5—1 min den Magnetrührer ein und setzt 20 ml einer Suspension von Calciumhypochlorit (0,35—0,40 n) hinzu. Nach Abschaltung des Rührers und Beruhigung der Suspension fügt man 10 ml einer 15%igen Calciumchloridlösung mittels Pipette so zu, daß sie die im Kolben befindliche Flüssigkeit überschichtet. Die Calciumchloridlösung überschichtet man ihrerseits mit 5 ml dest. Wasser und läßt nun längs der Wand vorsichtig die entsprechende Menge Probelösung zufließen. Probelösungen, die freie schweflige Säure, Kohlensäure und ähnliches enthalten, pipettiert man unter die Schicht dest. Wassers, damit sie nicht in den Gasraum gelangen. Leicht bromierbare Proben (z. B. Phenole), versetzt man schon vorher mit flüssigem Brom. Nach Zusatz der Probelösung verschließt man rasch den Kolben mit dem Gummistopfen. Nach Entlüftung und Niveau-Einstellung stellt man den 3-Wegehahn so, daß Kolben und Gasauffangrohr verbunden und der Entlüftungsweg verschlossen sind. Den Magnetrührer bringt man auf hohe Touren. Nach 1 min langem Rühren liest man das Volumen des entbundenen Stickstoffs, den Barometerstand und die Temperatur an einem am Auffangrohr angelegten Thermometer ab. Aus der bekannten Formel oder aus einem (mitgeteilten) Nomogramm errechnet man das auf Normalbedingungen reduzierte Gasvolumen und daraus den Ammoniumgehalt der Probe. Die Resultate zeigen einen mittleren Fehler des arithmetischen Mittels von $\pm$ 0,41%. Sie stimmen gut mit den nach der Destillationsmethode gewonnenen Werten überein. Das gasvolumetrische Verfahren empfiehlt sich für Einzel- und Reihenbestimmungen und auch zur *Analyse von biologischen Präparaten, Düngemitteln, in der Gärungs- und Celluloseindustrie* usw.

[1] Chem. Zvesti **13**, 446—453 (1959) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Forsch.-Inst. d. Cellulose-Ind., Bratislava (ČSR). H. Freytag

Vanadium. Die bekannte *photometrische Bestimmung von Vanadium mit Brenzcatechin* wird von P. Blanquet[1] erweitert. Die Verbesserung der Selektivität geschieht durch Zugabe der Maskierungsreagentien Ascorbinsäure, Citronensäure, ÄDTA und Kaliumcyanid für die sonst störenden Kationen. — Zur *Durchführung* der Bestimmung schließt man die Probe (0,250 g bei Gehalten unter 1% Vanadium) in üblicher Weise auf und entfernt die flüchtigen Säuren (HCl, HBr, HNO_3, HF) durch Abrauchen mit einigen Millilitern Perchlorsäure. Man überführt den Aufschluß in einen 100 ml-Meßkolben und spült den Aufschlußbecher mit etwa 35 ml Wasser aus. Dann gibt man in den Meßkolben 5 ml Citronensäurelösung (500 g/l), 0,5 g Ascorbinsäure und 20 ml konz. Ammoniak, das in 250 ml 25 g Kaliumcyanid und 12,5 g ÄDTA enthält. Nach kurzem Aufkochen wird die Lösung auf 100 ml aufgefüllt. Man filtriert dann vom ausgefallenen Kaliumperchlorat ab, pipettiert 5 ml des Filtrates in einen 25 ml-Meßkolben und füllt mit Reagenslösung zur Marke auf. (Zur Darstellung der Reagenslösung werden 35 g Brenzcatechin in 300 ml Wasser gelöst, 50 ml Citronensäurelösung (500 g/l), 2 g Ascorbinsäure, 60 ml konz.

Ammoniak zugegeben und mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt. Die Reagenslösung wird zur Verhinderung der Luftoxydation mit Toluol überschichtet.) Nach 20 min wird die Extinktion gegen eine Blindlösung in 3 cm-Küvetten bei 800 nm gemessen. Bei größeren Vanadiumgehalten nimmt man aliquote Teile oder kleinere Einwaagen. Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän, Chrom, Wolfram, Kupfer, Zink, Cadmium, Zirkonium, Thorium, Zinn, Blei, Arsen, Wismut, Aluminium, Lanthan und Cer stören nicht, Uran ist bis 20%, Antimon, Germanium, Gallium, Indium und Beryllium sind bis 10% ohne Einfluß. Die Arbeit enthält ferner ausführliche Betrachtungen über den Reaktionsmechanismus der Farbreaktion mit Brenzcatechin und über die Zusammensetzung und Stabilität des Komplexes.

[1] Chim. analytique **41**, 359—367 (1959). Minerais et Métaux, Paris (Frankreich).
H. Specker

Zur Reinigung von Niobium von beigemengtem Titan trennen O. V. Altšuler, E. A. Subbotina und A. F. Afanaseva[1] das Titan durch Ionenaustausch ab. Die Trennung erfolgt am Anioniten EDE-10 in stark salzsaurer Lösung, so daß beide Metalle als komplexe Anionen vorliegen. Nb und Ti werden aus 12 n Salzsäure am Anioniten absorbiert, dann eluiert man Ti mit 6—7 n Salzsäure und anschließend Nb mit verd. Salzsäure, die NaF enthält. Die einmalige Trennung ist nicht ganz vollständig, in der Titanfraktion befinden sich noch etwa 10% Nb, in der Nb-Fraktion etwa 60% des Nb und etwa 0,15% Ti. Diese Fraktion bringt man durch Einleiten von HCl-Gas wieder auf eine etwa 12 n salzsaure Lösung und läßt wieder durch die Kolonne laufen, oder man fällt das Nb als Hydroxyd, chloriert, löst in konz. Salzsäure und läßt durch den Austauscher laufen.

[1] Ž. neorg. Chim. **3**, 1192—1199 (1958) [Russisch]. K. Hertzog

Zur Bestimmung von Sulfid, Thiocyanat und Thiosulfat mit Hilfe der Raschigschen verschiedentlich schon zu quantitativen Bestimmungen (manometrisch, titrimetrisch) benutzten Reaktion[1] von Natriumazid mit Jod entwickelte Z. Kurzawa[2] zur Bestimmung der Stoffe einzeln oder in Mischung neue titrimetrische Methoden, bei denen der Endpunkt visuell oder amperometrisch ermittelt wird. Konzentration von 0,0002—0,20 mg S^{2-}, 0,02—0,80 mg $S_2O_3^{2-}$ und 0,002—3,5 mg SCN^- je Liter sind noch faßbar. Die genaue Beschreibung wird später veröffentlicht.

[1] Hahn, F. L.: Analyt. Chemistry **17**, 199 (1945); Press, R. E., u. K. A. Murray: J. South African chem. Inst. **5**, 31 (1952); Senise, P.: Mikrochim. Acta **36/37**, 206 (1951); vgl. diese Z. **137**, 457 (1952/53). — [2] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 649—650 (1959). [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Polytechn. Inst. Poznań (Polen).
H. Freytag

Zur Bestimmung von SO_2 und SO_3, in ihren Gemischen hat E. Plana Eichberg[1] die Apparatur von Reich insofern etwas abgeändert, als die Ablesung des Gasvolumens mit Hilfe eines Niveaugefäßes bei dem äußeren Atmosphärendruck erfolgen kann. Die zur SO_2-Absorption dienende Jodlösung wird nicht, wie üblich, mit Wasser, sondern mit $BaCl_2$-Lösung verdünnt. Es vollziehen sich dann die Reaktionen: $SO_3 + H_2O + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 + 2HCl$; $SO_2 + 2H_2O + J_2 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 + 2HCl + 2HJ$. Aus der Bestimmung der Gesamtsäure nach der Reduktion des Jods kann auf den SO_3-Gehalt rückgeschlossen werden.

[1] Inform. Quím. analit. **13**, 135—137 (1959). Bilbao (Spanien).
Irmgard Pfitzer

Zur colorimetrischen Sulfatbestimmung kann man nach A. K. Babko und L. V. Markova[1] die Verringerung der Farbintensität des Eisen(III)-rhodanokomplexes durch SO_4-Ionen in wäßrigen Acetonlösungen ausnutzen. Der optimale

p_H-Wert ist 2,7. — *Arbeitsweise.* Zu 2 ml einer Lösung, die $1 \cdot 10^{-3}$ Mol Fe^{3+}/l und $1 \cdot 10^{-2}$ Mol NH_4SCN/l in Pufferlösung von p_H 2,7 (1 g Sulfanilsäure und 0,1 g $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ in 100 ml Wasser) enthält, gibt man 0,2—0,5 ml der Probelösung. Man verdünnt auf 3 ml, fügt 5 ml Aceton zu und colorimetriert bei 420 nm (Blaufilter) in einer 0,5 cm-Küvette. Die mittlere Abweichung bei 3 Parallelbestimmungen beträgt $\pm$ 1,7%, der mittlere Fehler bei 7 Bestimmungen 5,05%. Eine Bestimmung dauert etwa 15 min. Es werden noch 1,2 μg SO_4^{2-}/ml erfaßt. Die Bestimmung wird durch F^- und mehr als 0,5 mg Fe^{3+}/l gestört. Größere Mengen Fe^{III} (3—4 mg) entfernt man, indem man 5—10 ml der Analysenlösung mit 5—7 g Kationit KU-1 5—7 min schüttelt. In der überstehenden Lösung bestimmt man dann SO_4^{2-} wie oben.

[1] Ukrain. chim. Ž. **25**, 505—508 (1959) [Russisch]. Inst. anorg. u. allg. Chem. Akad. Wiss. Ukrain. SSR. H. Nieswand

Um Chrom mit einer Genauigkeit von 0,1% bestimmen zu können, oxydieren H. J. Keily, A. Eldridge und J. O. Hibbits[1] nach dem Lösen mit Ammoniumperoxydisulfat zu Chromat, geben einen Überschuß an festem Ammoniumeisen(II)-sulfat hinzu und titrieren mit Dichromatlösung unter amperometrischer Endpunktsanzeige zurück. In gleicher Weise wird zunächst der Fe^{II}-Gehalt des Mohrschen Salzes ermittelt. Statt des Eisen(II)-salzes kann auch eine Lösung von As_2O_3 als Reduktionsmittel dienen, jedoch ist dies experimentell umständlicher. Das Verfahren wird zur *Bestimmung des Chromgehalts von metallischem Chrom und Chromoxyd* empfohlen. — *Ausführung.* Etwa 0,5 g des metallischen Chroms löst man unter gelindem Erwärmen mit 30 ml Schwefelsäure (1:1) und verdünnt auf 250 ml. Chromoxyd (0,5 g) raucht man mit 20 ml eines Gemisches (1:1) aus 72%iger Perchlorsäure und konz. Schwefelsäure 20 min lang ab und verdünnt nach dem Erkalten ebenfalls auf 250 ml. Man versetzt die Lösung mit 6 ml Salpetersäure (1:1), erhitzt zum Sieden, gibt 10 ml 5%ige Silbernitratlösung hinzu, kocht wieder, versetzt mehrmals mit 1—2 g $(NH_4)_2S_2O_8$ und kocht die Lösung 10 min, um das überschüssige Peroxydisulfat zu zerstören. Etwa anwesendes Permanganat reduziert man mit Salzsäure. Zur erkalteten Lösung gibt man unter Rühren etwa 50 mg Überschuß an festem Mohrschen Salz und titriert mit 0,02 n Dichromatlösung unter Verwendung einer rotierenden Platinelektrode amperometrisch zurück. — Verwendet man As_2O_3, so löst man einen Überschuß von ungefähr 0,2 Milliäquivalenten in 20 ml 3 n Natronlauge, neutralisiert mit 3 n Schwefelsäure, gibt die Lösung zur Probelösung, rührt 15 min und titriert mit 0,05 n Ammoniumcersulfatlösung in Gegenwart von 3 Tr. einer 0,01 m OsO_4-Lösung unter Verwendung von Kalomel-Platinelektroden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 135—140 (1959). General Electric Co., Schenectady, N. Y. (USA). G. Denk

Molybdän. Molybdän bildet mit *Thiooxin (8-Mercaptochinolin)* ein Komplexsalz der Zusammensetzung $MoO_2(C_9H_6NS)_2 \cdot H_2O$. Dieses ist mit smaragdgrüner Farbe in Xylol, Benzol, Toluol, Chloroform und anderen Lösungsmitteln löslich und läßt sich aus wäßriger Lösung extrahieren. Ju. A. Bankovskij, E. M. Švarc und A. F. Ievinš[1] gründen darauf eine photometrische Bestimmungsmethode von 1,5—200 μg Mo neben einer Reihe anderer Elemente. Bei Extraktion aus 2,3 n salzsaurer Lösung stören nicht: Alkali- und Erdalkalimetalle, Ti, Zr, Al, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Pb, Mn, U, Tl, Ir, Rh. — Bi, Ag, Hg und W bilden unter gleichen Bedingungen in Toluol und Xylol unlösliche Thiooxinate. Os, Ru, Pt, Ag, Au, Bi, Hg und Cu werden mit Thioharnstoff maskiert, Pd soll in Mengen von weniger als 50 μg vorliegen. Wolframsäure wird mit Oxalsäure in Lösung gehalten, Fe^{3+} und V^V werden mit Ascorbinsäure reduziert. — *Arbeitsweise.* Herstellung der Reagenslösung. 5 g Kalium-

thiooxinat oder Thiooxinhydrochlorid löst man in 77 ml Wasser und 23 ml Salzsäure (D 1,18). Die Lösung ist einige Wochen beständig. — Analysengang: 15—20 ml der schwachsauren Analysenlösung (p_H 3—5) versetzt man mit 4—5 ml 8%iger Thioharnstofflösung und 5 ml 10%iger Ascorbinsäurelösung. Nach 3 min fügt man 10 ml ges. Oxalsäurelösung und 9,5 ml Salzsäure (D 1,18) zu, verdünnt mit Wasser auf 50 ml und gibt tropfenweise 3 ml Reagenslösung dazu. Dann extrahiert man 5 min mit 10 ml Xylol oder Toluol, filtriert den organischen Extrakt durch Watte und photometriert bei 420 nm. Der maximale Fehler beträgt etwa $\pm$ 5%.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 313—317 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem. Inst. d. Akad. Wiss. d. Lit. SSR, Riga. K. Hertzog

Die komplexometrische Molybdänbestimmung erfolgt nach A. I. Busev und Chang Fan[1] durch Binden des zur 5wertigen Stufe reduzierten Mo mit einem ÄDTA-Überschuß und Zurücktitrieren mit Mg- oder Zn-Salzlösung gegen Chromogenschwarz ET. Nach Feststellung der günstigsten Bedingungen empfehlen die Verff. folgende *Arbeitsweise.* 10 ml der neutralen oder schwach sauren Molybdatlösung mit einem Mo-Gehalt von 10—100 mg tropft man langsam zu 30 ml einer siedenden wäßrigen Lösung, die 2—5 ml 1%ige Hydrazinhydrochloridlösung und 1—3 ml konz. Salzsäure enthält. Man kocht einige Minuten und gibt einen Überschuß von 0,01 m ÄDTA-Lösung sowie eine Spatelspitze Chromogenschwarz ET OO-NaCl (1:200) dazu. Die gelbe Lösung neutralisiert man mit Ammoniak oder Natronlauge bis zum Umschlag nach Schwachgrün, gibt für je 100 ml Lösung 2 ml Pufferlösung p_H 10 (570 ml konz. Ammoniak, 70 g NH_4Cl in 1 l) dazu und kocht. Nach Abkühlen auf 40—60° C soll die Lösung hellgrün sein, andernfalls fehlt noch etwas Indicator. Man titriert bei 40—60° C mit 0,01 m $ZnSO_4$-Lösung bis zum Umschlag nach Rotbraun. Mo^V reagiert mit ÄDTA im Molverhältnis 2:1. Der Fehler bei der Bestimmung von 10—100 mg Mo beträgt $\pm$ 0,5%. Die Bestimmung wird gestört von Tartrat, Citrat, Oxalat, Nitrat, Nitrit, anderen Oxydationsmitteln und Eisen. Kleinere Mengen Fe — bis 10 mg/40 ml — stören nicht. Elemente, die unter gleichen Bedingungen wie Mo^V titriert werden, können vor der Reduktion des Mo^{VI} mit ÄDTA bestimmt werden, das Ergebnis wird dann vom Endresultat abgezogen. In Gegenwart von Mg und Ca titriert man mit $MgSO_4$-Lösung zurück und neutralisiert mit Natron- oder Kalilauge an Stelle von Ammoniak. — Die direkte photometrische Titration bei 378,5 nm kann in der Mo^V-Salzlösung mit ÄDTA bei p_H 0,8—1,80 erfolgen.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 445—450 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatl. Lomonosov-Univ. Moskau. H. Nieswand

Fluor. J. Bognár und L. Nagy[1] haben die *Fluorbestimmung mit Hilfe des PbClF-Verfahrens* und Titration des Chlorgehaltes im Niederschlag neu überprüft. Die Chlortitration kann *argentometrisch* oder *mercurimetrisch* erfolgen. Für die *argentometrische Bestimmung* im Makro-, Halbmikro- oder Mikromaß wird die potentiometrische Titration an Stelle der Titration nach Volhard empfohlen. Im Makroverfahren wird die 20—50 mg Fluor enthaltende Lösung mit Salpetersäure gegen Methylorange neutralisiert, auf 100 ml verdünnt und nach Zugabe von 10 ml 1 n Natriumchloridlösung bis 70° C erwärmt. Das Fluorion wird als Bleichlorfluorid durch Zutropfen von 100 ml 1%iger Bleichloridlösung gefällt, die Lösung mit 0,2 n Natriumhydroxydlösung bis zur Gelbfärbung versetzt, der kristalline Niederschlag am nächsten Tag auf einem Glasfilter G 3 gesammelt, 3mal mit gesätt. Bleichlorfluoridlösung, 2mal mit 50%igem Alkohol gewaschen und in 10 ml heißer 25%iger Salpetersäure gelöst. In der Lösung wird Chlorion potentiometrisch mit 0,1 n Silbernitrat-Maßlösung bestimmt. Zur potentiometrischen Endpunktsanzeige

kann das Elektrodenpaar Silberchlorid-Kalomel benützt werden; an Stelle der Kalomelelektrode bewährt sich aber, besonders in stärker salpetersauren Lösungen ein von Bognár bereits früher empfohlener, in Agar-Agar gebetteter amalgamierter Kupferdraht. Für die Bestimmung von 5—15 mg Fluor wird die 50 ml betragende Lösung mit 5 ml 1 n Natriumchloridlösung versetzt, der Niederschlag bei 70° C mit 50 ml 0,75%iger Bleichloridlösung gefällt und nach Auswaschen und Lösen wie oben Chlorid mit 0,05 n Silbernitrat-Maßlösung titriert. Enthält die Lösung von 10 ml nur 0,1—4 mg Fluor, wird nach dem Neutralisieren 1 ml 1 n Natriumchlorid zugesetzt und der Bleichlorfluorid-Niederschlag aus der heißen Lösung (70° C) mit 10 ml 0,75%iger Bleichloridlösung ausgeschieden. Die noch heiße Lösung wird mit 0,02 n Natriumhydroxydlösung neutralisiert und wie oben weiterbehandelt. Die Titration wird mit 0,01 bzw. 0,02 n Silbernitrat-Maßlösung ausgeführt. Die Chloridkonzentration ist einzuhalten, weil sich sonst aus dem Fällungsmittel Bleichlorid ausscheiden kann. Die Resultate sind auf 0,1—0,2% (Makro- und Halbmikro) bzw. 1% (Mikro) genau. — *Mercurimetrische Bestimmung.* Hierzu dient die von J. Bognár und O. Jellinek[2] ausgearbeitete Methode. Der PbClF-Niederschlag wird in Natronlauge gelöst, die Lösung wird nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit $Hg(NO_3)_2$-Maßlösung titriert. Zur Endpunktsanzeige kann ein Redoxindicator (Setoglaucin O, Astralblau G) in Anwesenheit von $K_3Fe(CN)_6$ dienen. Diese Arbeitsweise ist aber nur im Halbmikro- oder Mikromaß (auf 0,4% bzw. 1% genau) verwendbar.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **65**, 335—341 (1959). [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.). Techn. Univ. für Schwerindustrie, Miskolc (Ungarn). — [2] Magyar Kémiai Folóyirat **63**, 309 (1957); vgl. diese Z. **163**, 268 (1958). J. Plank

Die Bestimmung des gesamten Fluors in Tetrafluoroboraten ist Gegenstand einer Untersuchung von Z. T. Maksimyčeva und V. Chakimova[1]. Die in salpetersaurer Lösung durch Hydrolyse von KBF_4 (Kaliumfluoroborat) entstandene Fluorwasserstoffsäure wird als PbClF abgeschieden, das Chlor im Niederschlag wird nach Volhard argentometrisch bestimmt. — *Ausführung.* Lösungen von 15—29 mg F/100 ml werden mit 5 ml 2 n Salpetersäure versetzt und 1 Std am Rückflußkühler gekocht. Danach fügt man zur Lösung Bromphenolblau und 3 ml 10%ige NaCl-Lösung und verdünnt auf 250 ml. Nun gibt man HNO_3 bis zur Gelbfärbung zu, dann verd. Natronlauge bis zur Blaufärbung, 2 ml Salzsäure (1:1) und 20 ml 25%ige $Pb(NO_3)_2$-Lösung. Nach weiterer Zugabe von 5 g Natriumacetat wird 30 min auf dem Wasserbad erwärmt und über Nacht bei Raumtemperatur belassen. Den Niederschlag von PbClF filtriert man ab (Blauband), wäscht ihn einmal mit Wasser, viermal mit gesätt. PbClF-Lösung und wiederum einmal mit Wasser. Danach wird der Niederschlag in 20 ml heißer 25%iger Salpetersäure gelöst und mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung im Überschuß versetzt. Nach 30 min Erhitzen auf dem Wasserbad läßt man im Dunklen abkühlen, filtriert und wäscht den Niederschlag und titriert das überschüssige Silbernitrat im Filtrat mit Ammoniumrhodanidlösung im Beisein von Eisenammoniumalaun zurück.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 911—913 (1959). [Russisch]. Mittelasiatische Lenin-Staatsuniversität. O. Gautsch

Die konduktometrische Chloridbestimmung mit $Hg(NO_3)_2$ beschreibt G. B. Pasovskaja[1]. Man nimmt 25 ml der Probelösung, neutralisiert mit 1 n Salpetersäure gegen Methylorange und gibt noch 2—3 Tr. im Überschuß dazu. Dann titriert man konduktometrisch mit 0,1 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung unter Verwendung von platinierten Platinelektroden. Es werden noch 8 mg Cl^-/l mit einem Fehler von etwa

1,2% erfaßt. Ein 25facher Überschuß von K, Na, NH_4^+, Mg, Ca, Al, Fe, NO_3^-, CO_3^{2-}, HCO_3^- und SiO_2 stört die Bestimmung nicht. Bei größerem SO_4^{2-}-Gehalt gibt man nach dem Neutralisieren mit 1 n Salpetersäure 6—7 Tr. Überschuß dazu und kann dann noch 4,46 mg Cl^-/25 ml neben 380 mg Na_2SO_4 bestimmen.

[1] Lab. Delo **5**, Nr. 4, 19—21 (1959) [Russisch]. Turkmen. Med. Inst., Aschabad.
K. Hertzog

Mangan. Nach I. G. Ryss und B. S. Vituchnovskaja[1] können Mn^{2+}-Ionen *mit Ammoniumnitrat in Gegenwart von F^--Ionen zu Mn^{III}-Fluorid oxydiert* werden, das jodometrisch oder durch Titration mit Mohrscher Salz-Lösung bestimmt wird. Ein Überschuß von NH_4NO_3 stört nicht, gebildetes NO_2^- reagiert mit den NH_4^+-Ionen zu N_2 und H_2O. Co und Ni stören nicht. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Fe und Cr wird mit Fe^{II}-salzlösung titriert. Der in Gegenwart von Cr^{3+} ausfallende Niederschlag von $CrF_3 \cdot MnF_3 \cdot 6\,H_2O$ wird in Gegenwart von Borsäure leicht durch J^- reduziert, so daß auch in diesem Falle die Bestimmung möglich ist. — *Arbeitsweise. 1. Bestimmung von Mangan in Abwesenheit anderer Metalle.* Zur Probelösung gibt man für je 1 mg-Atom Mn 1,5 g NH_4NO_3 und 3 ml 40%ige Flußsäure, erwärmt 10 min auf dem siedenden Wasserbad, verdünnt mit 100 ml kaltem Wasser, fügt 2 g KJ hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod wie üblich. — *2. Mn-Bestimmung neben Cr*: Zur Probelösung gibt man 7 ml 40%ige Flußsäure und 2—3 g Ammoniumnitrat, erwärmt auf dem Wasserbad und versetzt mit etwa 8 g Borsäure, 50 ml 10%iger Salzsäure und 100 ml Wasser. Dann gibt man KJ zu und titriert wie oben. *3. Mn-Bestimmung neben Fe und Cr.* Die Probe behandelt man wie oben mit Flußsäure und Ammoniumnitrat, versetzt dann mit 50 ml 3%iger Salpetersäure sowie 8 g Borsäure und verdünnt mit Wasser auf 200 ml. Das ausgefallene MnO_2 titriert man sofort mit Mohrscher Salzlösung gegen Diphenylamin. Bei höheren Chromgehalten wird der Umschlag des Diphenylamins schwer erkennbar. — *4. Analyse von Ferromangan.* Die feingepulverte Probe, entsprechend etwa 0,5 mg-Atom Mn, löst man in 15 ml 49%iger Salpetersäure, Dann gibt man die der Säuremenge äquivalente Menge NH_4F dazu, erwärmt 10 min, versetzt mit 50 ml 3%iger Salpetersäure, verdünnt auf etwa 200 ml und titriert mit Mohrscher Salzlösung. Die Genauigkeit aller Bestimmungen beträgt etwa 0,5—1%.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 318—321 (1959). [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Inst. f. Eisenbahntransport-Ingenieurwesen und Metallurg. Inst. Dnepropetrovsk (UdSSR).
K. Hertzog

Die spektrophotometrische Bestimmung von Kobalt mit Äthylenglykol-bis-(β-aminoäthyläther)-N,N′-tetraessigsäure (AEGT) beschreiben F. Bermejo-Martínez und M. Paz-Castro[1]. Das Absorptionsspektrum des AEGT-Co-Komplexes hat 2 Maxima bei 385 und 565 mμ. In einem Konzentrationsbereich von 10—250 μg Co/ml ist das Beersche Gesetz erfüllt. Der Komplex ist mehrere Tage stabil. — *Ausführung.* In einem 25 ml-Meßkolben gibt man zu der Co^{2+}-Lösung 2 ml 5%ige AEGT-Lösung, 5 ml 30%ige Wasserstoffperoxydlösung und 3 ml 2%iges Ammoniak. Der p_H-Wert soll zwischen 6,5 und 9,5 liegen. Es wird mit einem Beckman-p_H-Meter kontrolliert. Man erwärmt 1 min auf 60—70° C, läßt abkühlen und füllt auf 25 ml auf. Der Blindwert wird mit dest. Wasser ermittelt. Eine Eichkurve wird aufgestellt. Die Absorptionsmessung erfolgt im Spekker-Absorptiometer, Modell H 760, mit Ilford Filter Nr. 605.

[1] Inform. Quím. analít. **13**, 129—134 (1959). Fac. Cie. Santiago de Compostela (Espana).
Irmgard Pfitzer

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Die Bestimmung von Kohlenstoff in ^{14}C-markierten organischen Substanzen führt man nach M. A. Busellu, M. Marzado und C. Rossi[1] durch, indem man im Sauerstoffstrom verbrennt, nach Reinigung des Verbrennungsgases von Stickoxyden das CO_2 manometrisch bestimmt und dann die Aktivität im Zählrohr mißt. Die Bestimmung dauert etwa 8 min. — Die im Original abgebildete und eingehend beschriebene *Apparatur* besteht aus 4 Teilen. Im 1. Teil wird der Sauerstoff mit 5%iger Natronlauge, $CaCl_2$ und Kobaltoxyd auf Asbest (bei 680° C) gereinigt. Der 2. Teil, das Verbrennungsrohr, ist aus Quarz und enthält Kobaltoxyd auf Asbest als Verbrennungskatalysator[2]. Ein auf 680° C geheizter feststehender Ofen beheizt diesen Katalysator. Die Probe wird in einem Platinschiffchen eingebracht und auf 700—800° C mit einem beweglichen Ofen erhitzt. Im 3. Teil wird das Verbrennungsgas von Stickoxyden und Wasser mit Hilfe von Mangandioxyd und Anhydron befreit. Die CO_2-Bestimmung erfolgt in dem letzten Teil mit manometrischem Meßsystem und Zählapparatur und einem Behälter für inaktives CO_2. — *Arbeitsweise.* Man verbrennt bei 1 atm und evakuiert die Apparatur hinter dem Verbrennungsrohr auf etwa 1 mm Quecksilberdruck. Die Verbrennung dauert, wie bei Večeřa und Mitarb.[2] bei Einsatz von 20—30 mg etwa 3 min. Schwer brennbare Substanzen brauchen 5—6 min. Der Sauerstoffstrom beträgt 12 ml/min. Bei dieser Geschwindigkeit und dem Druck von 1 mmHg gelingt es, an einem Kühlfinger, der mit flüssiger Luft gekühlt ist, das CO_2 quantitativ einzufrieren, ohne daß Sauerstoff mit niedergeschlagen wird. Die Aktivität bestimmt man im wieder verdunsteten Kohlendioxyd bei einem Druck von 220 mm Hg. Ist die erhaltene Gasmenge nicht groß genug, um diesen Druck im Raum von 30 ml zu erhalten, mischt man eine genügende Menge inaktives CO_2 hinzu. — Bestimmungen an *Benzoesäure, Pentaacetylglucose, Acetanilid, Hippursäure, Phenylalanin, Jodmethyl-Succinylcholin, Phenylthioharnstoff* und *Benzylchlorid* ergeben Fehler von nicht über 0,3%.

[1] Ann. Chimica **49**, 1082—1089 (1959). Lab. Chim. e Chim. biol. Rom (Italien). —
[2] Večeřa, M., D. Šnobl u. L. Synek: Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 9; vgl. diese Z. **163**, 384 (1958). H. Freytag

Zur quantitativen Halogenbestimmung in organischen Verbindungen teilen A. A. Bugorkova-Zeleneckaja und L. N. Petrova[1] mit, daß es durch Reduktion mit Skeleton-Nickel-Katalysator in wäßrig-äthanolischer Alkalilösung in vielen Fällen nicht gelingt, das gesamte Halogen aus halogenhaltigen aliphatischen Säuren (Chlorpentanonsäure, Chlorheptanonsäure usw.) in Halogenion überzuführen. Es wird vorgeschlagen, Äthanol durch einen höher siedenden Alkohol, nämlich Äthylenglykol, zu ersetzen. Es wird also bei höherer Temperatur in 0,5 n Lösung von Alkalihydroxyd in 50%igem Äthylenglykol reduziert. — *Arbeitsweise.* Zur Chlorbestimmung gibt man zu 0,1 g des Stoffes 4 g Skeleton-Nickelkatalysatorpaste, 25 ml 0,5 n KOH-Lösung in Äthylenglykol und 15 ml 10%ige wäßrige Natronlauge. Das Gemisch kocht man 1,5 Std unter Rückfluß auf dem Sandbad, spült dann den Kühler mit Wasser aus, filtriert vom Katalysator ab, wäscht chlorfrei, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und titriert nach Volhard. Bei leicht hydrolysierenden Halogenverbindungen gibt man zu 0,1 g der Substanz 20 ml 1 n NaOH-Lösung in 50%igem wäßrigem Äthylenglykol, erhitzt ohne Katalysator 1,5 Std und verfährt weiter wie oben.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 381—382 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Allunions-Wiss. Forsch.-Inst. f. synth. u. nat. Duftstoffe, Moskau. K. Hertzog

Zur Schnellbestimmung von Halogen in organischen Substanzen verwenden N. V. Sokolova, V. A. Orestova und N. A. Nikolaeva[1] das Verfahren von W. Schöniger[2] mit kleinen Abänderungen. — *Arbeitsweise.* Die Einwaage (3 bis 15 mg, bei geringem Halogengehalt bis 50 mg) wird in einen Filterpapierstreifen gewickelt und in ein Platinnetz geklemmt, das an einem 70—80 mm langen Platindraht in einen Schliffstopfen eingeschmolzen ist. In den Verbrennungskolben (Vol. 200—350 ml, Abbildung im Original) bringt man 10 ml Wasser, 1 ml 2 n Kalilauge und 3 Tr. Perhydrol, füllt den Kolben mit Sauerstoff, entzündet das freie Ende des Papierstreifens und setzt den Stopfen schnell auf den Kolben. Die Verbrennung dauert gewöhnlich 15—20 sec. Man schüttelt 6—10 min kräftig um, kocht die Lösung 5 min zur Zerstörung von H_2O_2 und bringt mit 0,5 n Salpetersäure auf p_H 2,3—2,5. Das Volumen zur Titration soll 20—25 ml betragen, man titriert mit 0,01 n Quecksilber(II)-nitrat- oder -perchloratlösung nach Zugabe von 2—3 Tr. 1%iger alkoholischer Diphenylcarbazonlösung. Bei der Bestimmung von Jod verfährt man analog, gibt aber bei der Verbrennung kein H_2O_2 zu und bestimmt nach Leipert durch Oxydation zu Jodat und Titration mit 0,02 n Thiosulfatlösung. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt $\pm$ 0,3%. S, N in beliebiger Form und Pb stören die Bestimmung nicht. Die Methode ist auch für die Halogenbestimmung in hochmolekularen Stoffen geeignet.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 472—477 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus. fass.) Inst. f. Hochmolekulare Stoffe Akad. Wiss. UdSSR, Leningrad. — [2] Mikrochim. Acta **1955**, 123; vgl. diese Z. **150**, 306 (1956). K. Hertzog

2. Qualitative und quantitative Analyse

Die infrarotspektrographische Bestimmung der Anzahl von CH_2-Gruppen in offenen Kohlenstoffketten mit mehr als 4 Gliedern beschreiben E. A. Glebovskaja, E. I. Maksimov und A. K. Petrov[1]. Die Größe des Absorptionsmaximums im Gebiet von 13,3—14,4 μ ist abhängig von der Anzahl der CH_2-Gruppen. Für jeden Stoff wird der Gruppenabsorptionskoeffizient bestimmt. Aus der integralen Absorptionsintensität (Fläche der graphischen Darstellung der optischen Dichte in Abhängigkeit von der Wellenlänge) und dem Molvolumen läßt sich die Zahl der CH_2-Gruppen mit einer Genauigkeit von $\pm$ 1 CH_2-Gruppe errechnen. Bei festen und flüssigen Stoffen sind zur Bestimmung der CH_2-Gruppenzahl Dichte und Molekulargewicht erforderlich, zur Bestimmung des CH_2-Gruppengehaltes in Gewichts-Prozent nur die Dichte.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 478—482 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Allunions-Wiss. Forschungsinst. f. Erdölforschungen, Leningrad. K. Hertzog

Die Bestimmung von Äthoxylgruppen in silicium- und aluminiumorganischen Verbindungen beschreiben E. A. Bondarevskaja, S. V. Sjavcillo und R. N. Pocepkina[1]. Die Verbindungen werden hydrolysiert und der entstandene Äthylalkohol wird oxydiert und bestimmt. — *Arbeitsweise.* 0,12—0,15 g der Si-organischen Verbindung werden in einer Ampulle in 10 ml 5%ige Kaliumdichromatlösung und 5 ml 1 : 1 verd. Schwefelsäure gebracht und durch 30 minütiges Erhitzen unter Rückfluß auf dem Wasserbad hydrolysiert und oxydiert. Nach Abkühlung gibt man 25 ml 10%ige Jodlösung dazu und titriert nach 5 min mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung. Ein Leerversuch mit der gleichen Menge Dichromatlösung ist parallel durchzuführen. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 0,1—0,3%, bei kleinen OC_2H_5-Gehalten steigen die Fehler bis zu 12% relativ. — Bei der Bestimmung von Diäthyläthoxyaluminium in Triäthylaluminium hydrolysiert man die Probe durch vorsichtiges Zutropfenlassen von Wasser unter sauerstofffreiem

Stickstoff in einem Kolben. Das verdampfte Äthanol fängt man in 2 Absorptionsgefäßen mit Wasser auf, vereinigt alle Lösungen im Kolben, versetzt mit 5 ml 5%iger $K_2Cr_2O_7$-Lösung und 3 ml 1:1 verd. Schwefelsäure und verfährt weiter wie oben. Die Methode gibt gut reproduzierbare Ergebnisse.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 501—503 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)
H. Nieswand

Zur papierchromatographischen Trennung von Dibutylphosphorsäure, Monobutylphosphorsäure und Phosphorsäure können nach V. P. Švedov und S. P. Rosjanov[1] folgende Lösungsmittelgemische verwendet werden: 1. Butanol-Methanol-Wasser (4:1:2). — 2. Isoamylalkohol-Pyridin-25%iges Ammoniak (6:14:20). — 3. Chloroform-Methanol-Wasser (4:5:1). — 4. Propanol-25%iges Ammoniak-Wasser (6:1:3). — 5. Methanol-25%iges Ammoniak-Wasser (6:1:3). Als Papier diente GOST 5621 (Volodarskij-Papierfabrik), das mit 0,1 n Oxalsäure, dann mit Wasser und anschließend mit Äthanol gewaschen wurde. Nach 3—4stündigem Laufen wird das Chromatogramm mit einem Gemisch aus 5 ml 60%iger Perchlorsäure, 10 ml 1 n Salzsäure, 25 ml 4%iger Ammoniummolybdatlösung, mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt, entwickelt. Dann wird an warmer Luft getrocknet, 7 min auf 85° C erhitzt, worauf man an der Luft mit Feuchtigkeit sättigen läßt und 5—10 min mit H_2S räuchert. Zur quantitativen Bestimmung verascht man die ausgeschnittenen Flecken in einem Gemisch aus konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure 1:1 und bestimmt Phosphat wie üblich.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 507—508 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Technolog. Lensovet-Inst. Leningrad. K. Hertzog

Zur Bestimmung von aromatischen und aliphatischen Aldehyden stellen L. N. Petrova, E. N. Novikova und A. B. Skvorcova[1] die entsprechenden Schiffschen Basen mit Anilin oder o-Toluidin dar und bestimmen das bei der Reaktion entstandene Wasser nach K. Fischer. Auf 1 Mol Aldehyd entsteht 1 Mol Wasser: $RCHO + H_2NR_1 \rightarrow RCH{:}NR_1 + H_2O$. Die Titration kann direkt im Reaktionsgemisch erfolgen, wenn die Bildung des Azomethins mit genügender Geschwindigkeit vor sich geht. Bei langsamer Reaktion — mit Önanthaldehyd, Citral, Methylnonylacetaldehyd — destilliert man das Wasser im azeotropen Gemisch mit Benzol dauernd aus dem Reaktionsraum ab und titriert dann das Destillat. — *Arbeitsweise.* In einer Probe des Aldehyds bestimmt man zunächst den Wassergehalt titrimetrisch nach K. Fischer. Zu 0,2—0,4 g Aldehyd gibt man dann 5—10 ml 15%ige benzolische Anilin- oder o-Toluidinlösung und titriert unmittelbar mit Fischer-Lösung. — Zur Destillation gibt man im Destillationskolben zu 0,15—0,4 g Aldehydeinwaage 15 ml der benzolischen Anilinlösung und erhitzt den Kolben im Ölbad langsam auf 150° C. Man hält einige Zeit bei dieser Temperatur, läßt abkühlen, spült den Kühler mit 15 ml wasserfreiem Methanol und titriert Destillat und Rückstand im Destillierkolben mit Fischer-Reagens. Aromatische Ketone vom Typ des Acetophenons reagieren unter diesen Bedingungen nicht mit Aminen und stören die Aldehydbestimmungen nicht. Die Destillationsmethode ist in jedem Falle für aliphatische und aromatische Aldehyde anwendbar und genügend genau. Die unmittelbare Titration kann hauptsächlich bei aromatischen Aldehyden zur Anwendung gelangen.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 347—351 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Allunions-Wiss. Forsch.-Inst. f. synth. u. nat. Duftstoffe, Moskau K. Hertzog

Die Bestimmung von flüchtigen Ketonen (Aceton und Methyläthylketon) neben Aldehyden kann nach L. N. Petrova, E. N. Novikova und A. B. Skvorcova[1] durch Oximierung und Titration der gebildeten Salzsäure durchgeführt

werden, wenn man die Aldehyde mit Anilin oder o-Toluidin in Schiffsche Basen überführt und die Ketone abdestilliert. — *Arbeitsweise.* Etwa 0,5 g der Analysenprobe bringt man in einem Destillationskolben in 15 ml einer 15%igen Anilinlösung in Benzol. Den Kolben erwärmt man im Ölbad auf 50—60° C, steigert die Temperatur allmählich auf 150° C und destilliert die Ketone in eine Vorlage mit 20 ml 0,5 n Hydroxylaminhydrochloridlösung in 80%igem Äthanol, bis nichts mehr übergeht. Man spült dann die Apparatur mit 15 ml Methanol oder Äthanol aus und titriert die Salzsäure in der Vorlage mit 0,5 n alkoholischer Kalilauge gegen Bromphenolblau. In einem Blindversuch titriert man die geringen mitdestillierten Anilinmengen und zieht den Wert vom Resultat der Bestimmung ab. Wasser, Alkohole, Äther und Säuren stören die Bestimmung nicht.

[1] Ž. prikl. Chim. **32**, 1407—1408 (1959) [Russisch]. K. Hertzog

Zur quantitativen Acrylnitrilbestimmung kann dieses nach A. P. Terentev, M. M. Buzlanova und S. I. Obtemperanskaja[1] mit Piperidin in β-(N-Piperidyl)-propionitril übergeführt und dieses mit Salzsäure in wasserfreiem Methanol titriert werden. Ein Piperidinüberschuß wird mit Essigsäureanhydrid in das Amid übergeführt. Das Acrylnitril muß vor der Bestimmung mit $CaCl_2$ gut getrocknet werden. Acrylsäure und ihre Ester stören die Bestimmung, Äthylencyanhydrin stört nicht. — *Arbeitsweise.* 5 g Piperidin füllt man mit Dioxan auf 50 ml auf. Zu 5 ml dieser Lösung gibt man die Einwaage von 30—50 mg Acrylnitril in einer Ampulle, zertrümmert diese und versetzt mit 0,2 ml 50%iger Essigsäure als Katalysator. Nach 30 min gibt man tropfenweise 5 ml Essigsäureanhydrid und 3 Tr. Mischindicator (0,2 g Methylrot, 0,04 g Methylenblau, 60 ml Methanol, 40 ml Wasser) dazu und titriert mit 0,05 n methanolischer Salzsäure bis zur Rotfärbung. Daneben macht man eine Blindprobe. Der Fehler beträgt etwa 0,3%.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 506 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatl. Lomonosov-Univ. Moskau. K. Hertzog

Zur Bestimmung von Acenaphthylen in Gemischen mit Acenaphthen beschreiben M. M. Daševskij und G. P. Petrenko[1] eine gravimetrische und eine colorimetrische Methode. Die erste beruht auf der Polymerisation des Acenaphthylens in saurer Lösung und Wägung des ausgefallenen Niederschlages, die zweite auf der colorimetrischen Messung der intensiven Gelbfärbung des Acenaphthylens. — *Arbeitsweise. Zur gravimetrischen Bestimmung* von Acenaphthylen löst man 0,3 bis 0,4 g der trocknen Probe unter Erwärmen in 1 ml Eisessig und gibt zur Lösung 1 ml einer Lösung von 8 g konz. Schwefelsäure in 20 ml Eisessig. Man erhitzt 15 min unter Rühren im Metallblock auf 125—130° C. Dann verdünnt man das Reaktionsgemisch mit 5 ml Wasser, kocht einige Zeit und zentrifugiert. Den Rückstand wäscht man 2 mal mit je 4 ml Äthanol unter Erwärmen, trocknet 30 min bei 80° C, dann 60 min bei 125—130° C und wägt. — *Zur colorimetrischen Bestimmung* von Acenaphthylen in gefärbten und hochmolekularen Rohprodukten kann dieses zusammen mit Acenaphthen durch rasche Vakuumdestillation abgetrennt werden. Die Destillation von 20 g Rohprodukt soll bei unter 15 Torr nicht länger als 5 bis 8 min dauern. Unter diesen Bedingungen verharzt das Acenaphthylen noch nicht. Bei der visuellen Colorimetrie einer 0,2%igen alkoholischen Lösung im Colorimeter KOL-1 mit Filter für 449 nm beträgt der Fehler 2—3%. Bei Vergleich mit Standardlösungen kann er auf 1—2% gesenkt werden. Bei Verwendung eines Monochromators UM-2 mit Selenzelle bestimmt man in einer 20 mm-Küvette bei 425 nm in einer 0,03—0,04%igen äthanolischen Lösung Acenaphthylen mit einem Fehler, der unter 1% liegt.

Ž. anal. Chim. **14**, 375—377 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Polytechn. Inst. Odessa. K. Hertzog

Zur verteilungschromatographischen Trennung von 2,4,6-Trichloranilin (I), 2,4,5-Trichloranilin (II) und 2,4-Dichloranilin (III) verwenden D. F. KUTEPOV, A. A. POTAŠNIK und N. I. KARAVANOVA[1] eine mit Silicagel gefüllte Säule mit iso-Octan als stationärer und Nitromethan als mobiler Phase. (SiO_2 : iso-Octan : Nitromethan = 5 : 12 : 3)[2]. Dadurch gelingt es, I und III vollständig zu trennen, während Gemische von I + II bzw. I + II + III nur unvollständig getrennt werden. — *Die chemische Bestimmung des Dichloranilingehaltes* dieser Gemische führen Verff. wie folgt durch: 1 g des Gemisches wird mit 5 ml konz. Schwefelsäure 40 min auf 65—70°C erwärmt und dann sofort in 70—100 ml Wasser von 1°C gegeben. Die dabei ausfallenden Trichloraniline läßt man 15—20 min absitzen, filtriert ab und wäscht mit kleinen Wassermengen nach. Das Filtrat wird auf 200 ml aufgefüllt. Davon werden 100 ml mit 2—3 ml konz. Salzsäure und 0,25 g Kaliumbromid versetzt und mit 0,1 n Natriumnitritlösung titriert. Vom Verbrauch an 0,1 n Natriumnitritlösung werden 0,4 ml als Löslichkeitskorrektur für Trichloranilin abgezogen. In einem technischen Gemisch wurden so neben 80% 2,4,6-Trichloranilin chromatographisch 12,5% und nach der chemischen Methode 12,8% 2,4-Dichloranilin gefunden.

[1] Ž. prikl. Chim. **32**, 1886—1888 (1959) [Russisch]. — [2] FUCHS, N. A., u. L. S. ČETVERIKOVA: Ž. anal. Chim. **3**, 213 (1948). H. WUNDERLICH

Die Bestimmung von Cyclohexanon und Cyclohexanol in wäßriger Lösung beschreibt A. S. MASLENNIKOV[1]. Cyclohexanon wird mit diazotierter H-Säure (1-Naphthylaminäthoxy-3,6-disulfonsäure) zu einem Azofarbstoff gekuppelt, der colorimetrisch bestimmt wird. Nach Oxydation mit Chromschwefelsäure wird Cyclohexanol entsprechend bestimmt. — *Analysengang. 1. Bestimmung von Cyclohexanon neben Cyclohexanol.* 1 ml der Probelösung (1—100 μg Cyclohexanon) versetzt man mit 1 Tr. (~ 0,02 ml) Essigsäureanhydrid und 0,2 ml 10%iger Urotropinlösung. Dazu gibt man 0,2 ml 1%ige Natriummetabisulfitlösung, 0,2 ml 25%ige Natronlauge und 0,5 ml Lösung von diazotierter H-Säure (gleiche Teile 1%iger $NaNO_2$-Lösung und 0,25%iger Lösung vom Mononatriumsalz der H-Säure in 0,05 n Schwefelsäure). Nach 5 min verdünnt man auf 10 ml und colorimetriert oder titriert colorimetrisch gegen Standardlösungen. — *2. Bestimmung von Cyclohexanol neben Cyclohexanon.* In einem Teil der Probe bestimmt man Cyclohexanon wie oben. 1 ml der Probelösung versetzt man mit 0,3 ml 0,5%iger Chromsäurelösung in konz. Schwefelsäure. Nach 20 min gibt man 0,2 ml 10%ige Natriumsulfitlösung sowie 0,5 ml 50%ige Natronlauge in 3 Anteilen dazu, wobei man nach jeder Zugabe 5 min wartet. Man fügt 1 ml diazotierte H-Säure hinzu, verdünnt nach 5 min auf 10 ml und colorimetriert. Der Fehler übersteigt nicht ± 10%.

[1] Ž. prikl. Chim. **32**, 933—935 (1959) [Russisch]. Abt. f. prophylakt. Desinfektion bei d. sanitär-epidemischen Gebietsstation Gorki (UdSSR). K. HERTZOG

Bestimmung von Cyclohexanon und Nitrocyclohexan neben Cyclohexylnitrit. Cyclohexylnitrit kann neben Cyclohexanon und Nitrocyclohexan jodometrisch bestimmt werden, doch stört es selbst die Bestimmung der anderen Komponenten. Es wird daher nach B. L. MOLDAVSKIJ und I. I. IVANOVA[1] mit Methanol in Cyclohexanol und Methylnitrit übergeführt, letzteres wird im CO_2-Strom abdestilliert (KP = −12° C). Im Rückstand werden Cyclohexanon nach der Hydroxylaminmethode und Nitrocyclohexan durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure bestimmt. — *Arbeitsweise.* Zur Analysenlösung gibt man den 2—3fachen Überschuß (bezogen auf Nitrit) von Methanol und leitet unter Rückfluß 10—20 min CO_2 durch die Lösung. Im abgeleiteten CO_2 prüft man ab und zu mit angesäuerter KJ-Lösung

auf Nitrit, um das Ende der Reaktion zu erkennen. In der verbleibenden Lösung bestimmt man dann Cyclohexanon und Nitrocyclohexan in bekannter Art.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 378—380 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Technolog. Inst. f. Milch- und Fettproduktion, Moskau. K. Hertzog

---

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Geringe Mengen n-Butanol (0,05—0,5%) in Tri-n-butylphosphat lassen sich, Untersuchungen von W. Korpak und K. Majchrzak[1] zufolge, mit Hilfe der Schwimmermethode ermitteln. Sie beansprucht weniger als 4 Std und ist auch dann anwendbar, wenn z. B. refraktometrische und pyknometrische Bestimmungen nicht ausführbar sind. Das zu untersuchende Tributylphosphat kann trocken oder mit Wasser gesättigt sein. Die Methode liefert bei sorgfältiger Ausführung gute Ergebnisse. — *Azeotrope Destillation des Butanols.* Man übergießt 500 ml Wasser in einem Destillationskolben mit 100 ml des butanolhaltigen Butylphosphats und destilliert über eine auf den Kolben aufgesetzte 50 cm hohe Kolonne mit Raschig-Ringen und einen absteigenden Kühler in einen 100 ml-Meßkolben bis zur Marke. Die Destillationsgeschwindigkeit soll 25—30 Tr./min betragen. Das gesamte Butanol befindet sich in den ersten 50—60 ml Destillat. Mit dem Butanol gehen in das Destillat auch etwa 0,7 ml Triphosphat über, die eine Emulsion verursachen. Zu ihrer Beseitigung überführt man das trübe Destillat in einen Abscheider und läßt die wäßrige Phase durch ein angefeuchtetes Filter mittlerer Dichte in ein graduiertes Reagensglas laufen, das an einen Rückflußkühler angeschlossen wird. Man erhitzt zur Entgasung der Flüssigkeit, damit sich am Schwimmer keine Gasbläschen ansetzen. Die erste Probe von gegebener Konzentration wird nach dem Entgasen ausgegossen, das Reagens mit 2—3 ml Destillat ausgespült, mit der zweiten Portion gefüllt und die Gleichgewichtstemperatur (unter der jene Temperatur verstanden wird, bei der sich der Schwimmer vom Boden des Gefäßes hebt) ermittelt. Zur Bestimmung der Gleichgewichtstemperatur dient ein dünnes Reagensglas, durch dessen Stopfen ein Beckmann-Thermometer eingeführt wird. Den Durchmesser des Reagensglases wählt man um 4 mm größer als den des Thermometers. Der Schwimmer soll ein Volumen von etwa 0,5 ml haben (5 mm ⌀) und sein spezifisches Gewicht soll so bemessen sein, daß sich die Gleichgewichtstemperatur in dest. Wasser zwischen 30—35° C befindet. (Das Reagensglas befindet sich in einem mit Rührer versehenen elektrisch heizbaren Wasserbade). Die Eichkurve wird durch Auftragen der Differenz zwischen Gleichgewichtstemperatur für destilliertes Wasser und für die Butanollösungen verschiedener Konzentration (0—0,5%) konstruiert. Sie ist eine durch den Nullpunkt verlaufende Gerade. 0,01° am Beckman-Thermometer entsprechen in reinen Wasser-Butanolgemischen 0,002% Butanol. Die kleinen, im Destillat vorhandenen Mengen Tri-n-butanolphosphat verursachen jedoch Minderwerte. Man kann den dadurch bedingten Fehler durch Multiplikation mit dem empirischen Faktor 1,12 weitgehend ausschalten. Es wurde nämlich empirisch eine systematische Abweichung vom tatsächlichen Butanolgehalt gefunden, der einem durchschnittlichen Faktor von 1,12 entspricht. Der Relativfehler ist dann nicht größer als ± 2,3%.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 571—576 (1959). [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Inst. f. Kernforschung, Akad. Wiss. Warszawa (Polen). H. Freytag

Bestimmung von Gerbstoffen. F. Gstirner und G. Go Gho[1] haben die früher[2] beschriebene colorimetrische Agglutinationsmethode dadurch verbessert, daß sie zum Alkalisieren an Stelle von Soda, die störende Fällungen veranlaßt, Dinatriumphosphatlösung verwenden und die Erythrocyten-Suspension, die jeweils aus ganz frischem Blut hergestellt werden muß, durch natives Milcheiweiß ersetzen. Das neue Verfahren gibt mit der colorimetrischen Agglutinationsmethode und mit der Adstriktionsmethode (Beschreibung in der Originalarbeit) sehr gut übereinstimmende Resultate, während die Werte der gravimetrischen Hautpulvermethode, die auch Farbstoffe und Oxydationsprodukte der Gerbstoffe (Phlobaphene) erfaßt, bei der Untersuchung von pharmazeutischen Gerbstofftinkturen etwa 3mal höher liegen. Das neue Verfahren wird hauptsächlich durch Gallussäure gestört, die einen 2,7fachen Gehalt an Tannin vortäuscht und z. B. bei der Untersuchung von *Gallae* zu berücksichtigen ist. Die ebenfalls störenden Stoffe Pyrogallol, d-Catechin und Protocatechinsäure kommen in pharmazeutischen Gerbstoffdrogen wenig oder gar nicht vor. — *Ausführung. Drogen.* 100 mg fein gepulverte Droge werden mit 80 ml 30%igem Methanol 15 min am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten füllt man mit 30%igem Methanol auf 100 ml auf (1:1000), filtriert und verdünnt 1 ml Filtrat mit Wasser auf 10 ml (1:10 000). Hiervon versetzt man 1 ml mit 0,2 ml Folin-Reagens[2], füllt mit gesätt. (7%iger) Na_2HPO_4-Lösung auf 10 ml auf, erwärmt 10 sec im siedenden Wasserbad und mißt die Extinktion E_1 der blauen Farbe bei Hg 578 nm (Eppendorf-Photometer). E_1 entspricht der Summe der Gerbstoffe und anderer Polyphenole. Man stellt nun Milchserum her, indem man 2 ml Frischmilch mit 8 ml Wasser versetzt, das Fett abzentrifugiert und die wäßrige Lösung mit Wasser auf 20 ml verdünnt. Zur vollständigen Fällung der Gerbstoffe versetzt man in 3 Reagensgläsern je 1 ml der Gerbstofflösung (1:1000) mit steigenden Mengen (2, 4 und 6 ml) Milchserum, füllt mit Wasser auf 10 ml auf (1:10 000), schüttelt und läßt 24 Std bei Raumtemperatur stehen. Die überstehende Flüssigkeit wird filtriert und 1 ml davon wie oben mit Folin-Reagens behandelt und gemessen (E_2). E_2 entspricht den nicht fällbaren Polyphenolen, $E_1 - E_2$ gibt die mit Milcheiweiß fällbaren Gerbstoffe an. — *Tinkturen.* 1 g Tinktur wird mit 10 ml Wasser auf dem Wasserbade bis zur Entfernung des Alkohols erhitzt (15 min). Dann füllt man mit Wasser auf 100 ml auf und verdünnt 1 ml dieser Lösung wieder mit Wasser auf 10 ml. Die weitere Verarbeitung geschieht wie bei der Droge. — Die Eichkurven werden mit Tannin oder besser mit kristallinem Acacatechin aufgestellt.

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **292**, 621—632 (1959). Univ. Bonn. — [2] Gstirner, F., A. Bopp u. H. Hopmann: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **289**, 188, 233 (1956); vgl. diese Z. **156**, 216 (1957). A. Kurtenacker

Futtermittel. *Zur Mikrobestimmung von Reserpin in Futtermitteln mit salpetriger Säure* modifizieren R. P. Haycock, P. B. Sheth, R. J. Connolly und W. J. Mader[1] die Methode von C. R. Szalkowski und W. J. Mader[2] so, daß sie für Konzentrationen von 0,0002% anwendbar ist. Verff. empfehlen folgende *Arbeitsvorschrift*: Etwa 100 g des feingemahlenen Futtermittels werden genau gewogen (die Menge soll etwa 0,2 g Reserpin entsprechen), mit 5 g Filterhilfe vermischt, auf eine Glasfritte gebracht, mit Glaswolle bedeckt und mit 25 ml Chloroform angefeuchtet. Dann extrahiert man 2mal mit je 25 ml kaltem und etwa 8mal mit 25 ml heißem Chloroform. Danach wird die Probe durchgerührt und noch 2mal mit 25 ml heißem Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformlösungen mit Ausnahme der ersten 50 ml werden unter Rühren im Vakuum auf 20 ml eingedampft, wobei die Temperatur 60° C nicht übersteigen soll. Dann fügt man auch die ersten 50 ml hinzu und dampft wieder ein. Man gibt 200 ml Trimethylpentan hinzu, überführt unter Nachspülen mit 20 ml Chloroform in einen Scheidetrichter, setzt nochmals

200 ml Trimethylpentan zu und extrahiert 8mal mit je 10 ml 2%iger Citronensäurelösung. Die Extrakte werden durch ein Faltenfilter in einen 125 ml-Scheidetrichter filtriert, mit 10 ml Citronensäurelösung nachgewaschen und nochmals mit je 10 ml Chloroform 8mal extrahiert. Die vereinigten Chloroformextrakte werden unter Nachwaschen mit 10 ml Chloroform in einen Scheidetrichter filtriert und mit 15 ml 1%iger $NaHCO_3$-Lösung 1 min geschüttelt. Nach 5 min wird die Chloroformlösung durch ein Faltenfilter gegeben und unter Rühren im Vakuum unter 60° C auf 2 ml eingedampft. Die wäßrige Phase wird mit 10 ml Chloroform nachextrahiert, das man mit dem übrigen Chloroform vereinigt. Mit 4 ml Methanol wird das Konzentrat in einen 10 ml-Meßkolben übergespült, mit Chloroform mehrmals nachgespült und mit Chloroform aufgefüllt. 20 ml Reserpinstandardlösung behandelt man wie den Extrakt mit Trimethylpentan und Citronensäurelösung. — Zur Farbentwicklung entnimmt man je 5 ml der Probe- und Standardlösung in neue 10 ml-Meßkolben. Die restlichen 5 ml werden als Blindwert verwendet. Nun gibt man zu jedem Kolben 2,0 ml Methanol, zur Probe- und Standardlösung je 1,0 ml 0,3%ige Natriumnitritlösung in 50%igem Methanol und 6 Tr. Salzsäure und zu den Blindproben 1,0 ml 50%iges Methanol. Man läßt unter gelegentlichem Schütteln 1 Std stehen, gibt 0,5 ml 5%ige Sulfaminsäurelösung in alle Kolben und füllt mit Methanol auf. Nach 10 min wird die Extinktion bei 390 nm gegen die entsprechenden Blindproben gemessen.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 613—615 (1959); CIBA Pharmac. Prod. Inc. Summit. N. J. (USA). — [2] J. Amer. pharmac. Assoc. Sci. Edit. **45**, 613 (1956); vgl. diese Z. **157**, 240 (1957). — Banes, D.: J. Amer. pharmac. Assoc. Sci. Edit. **46**, 601 (1957). Johanna Sepp

Die Bestimmung sehr kleiner Mengen an Furazolidon[N-(5-Nitro-2-furfuryliden)-3-amino-2-oxazolidon] in Futtermitteln haben L. R. Stone, Ph. A. Lewis, M. T. Miller und Ch. F. Berg[1] studiert. Die AOAC-Methode[2] bezieht sich auf Konzentrationen von 0,0055% und mehr, wie sie zur Verhinderung oder Behandlung verschiedener Krankheiten bei Hühnern, Schweinen und Kaninchen zugesetzt werden. Kleinere Gehalte von 0,00082—0,00275%, wie sie zur Vermehrung der Eiproduktion, des Wachstums und der Futterauswertung gegeben werden, sind damit aber wegen der großen Störung durch die andern Inhaltsbestandteile nicht mehr zu erfassen. Verff. haben gefunden, daß sich die störenden Stoffe durch Adsorption an Al_2O_3 entfernen lassen, so daß dann auch hier das Verfahren genau wird. Da auch bei Futtermitteln in Pillenform die AOAC-Methode in der bisherigen Form nicht befriedigt, wird eine Extraktion mit heißem Dimethylformamid empfohlen, durch die das Furazolidon vollständig erfaßt wird.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 615—618 (1959). Hess and Clark, Inc., Ashland, Ohio, u. Midwest Res. Inst., Kansas City, Mo. (USA). — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 51, 333 (1958). L. Acker

Über die Isolierung und Identifizierung von n-Heptancarbonsäure aus Tallöl berichten N. J. Cooke und R. P. Hansen[1]. Aus etwa 1 kg rohem Tallöl (Neuseeland) wurden nach Trennung von Harz- und Fettsäuren mittels der von R. H. Anderson und D. H. Wheeler[2] beschriebenen Veresterungsmethode die Fettsäuremethylester fraktioniert im Vakuum destilliert. Es konnten 0,1 g (entspr. 0,01%) einer Fraktion isoliert werden, welche auf Grund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften (Verseifungszahl, Schmelzpunkt, gaschromatographisches Verhalten) als n-Heptancarbonsäuremethylester identifiziert wurde.

[1] Chem. and Ind. **1959**, 1516—1517 (1959). Dep. Sci. Ind. Res., Wellington (Neuseeland). — [2] Oil and Soap **22**, 137 (1945). H. Garschagen

Die Schwefelwasserstoffbestimmung in Kohlenwasserstoffgasen (Crackgasen) mit hohem H_2S-Gehalt (über 1%) kann nach V. A. Garbalinskij[1] nicht durch Absorption in Zink- oder Cadmiumacetatlösungen erfolgen, da die Kapazität dieser Lösungen zu gering ist. Außerdem absorbieren Zink- oder Cadmiumacetatlösungen bis 3% der ungesätt. Kohlenwasserstoffe, was die jodometrische Bestimmung stört. Die Absorption wird daher in gesätt. $CuSO_4$-Lösung in den üblichen Absorptionsgefäßen der Apparaturen für die Gasanalyse vorgenommen. Die Bestimmung erfolgt aus der Volumabnahme. Die Genauigkeit beträgt 0,05—0,2%. Eine Bestimmung dauert 5—6 min.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 676—677 (1959) [Russisch]. Erdölverarbeitungswerk Odessa (UdSSR). K. Hertzog

Die Bestimmung des Stabilisators Diphenylamin in Trichloräthylen empfehlen J. Hryniewiecka und Z. Grapich[1] mit Hilfe der Diazotierungstitration mit $NaNO_2$-Maßlösung in essigsaurer Lösung vorzunehmen. Die einfache Methode gibt gut reproduzierbare Resultate, die im allgemeinen um 0,001—0,002% höher als die theoretisch errechneten sind. Phenol stört die Bestimmung nicht, das störende α-Naphthol kommt in den zu untersuchenden Proben nicht vor. — *Ausführung.* 150 ml (d. h. etwa 218 g) der zu untersuchenden Trichloräthylenprobe werden mit 150 ml 80%iger Essigsäure versetzt, unter Rühren auf 15° C abgekühlt und unmittelbar darauf unter stetem Rühren mit 0,1 n $NaNO_2$-Maßlösung (Titer gegen Sulfanilsäure gestellt) titriert, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf Jodstärkepapier einen bleibenden blauen Fleck gibt. Ein Blindversuch (Titration eines Gemisches von 150 ml diphenylaminfreiem Trichloräthylen und 150 ml 80%iger Essigsäure) ist durchzuführen und der gefundene Wert vom Gesamtverbrauch an Nitritlösung abzuziehen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 619—620 (1959). [Polnisch]. Inst. f. chemische Synthese, Oświęcim (Polen). M. Hřivnáč

Zur Identifikation von Kunstharzen empfehlen V. D. Bezuglyj und V. N. Dmitrieva[1] die *polarographische Untersuchung* der bei der thermischen Zersetzung anfallenden Produkte (gegebenenfalls nach vorhergehender Bromierung oder Nitrierung). Verff. geben in einer zusammenfassenden Tabelle die für einzelne Hochpolymere charakteristischen Halbstufenpotentiale an, die sie nach diesem Verfahren bestimmen konnten. — *Arbeitsvorschrift.* 1—1,5 g der Probe werden im Reagensglas über der offenen Flamme erhitzt und die auftretenden flüchtigen Verbindungen in 10 ml Methanol aufgefangen (Lösung I). Von Lösung I werden [gegebenenfalls nach Neutralisation mit KOH oder $(CH_3)_4NOH$ bzw. $(C_2H_5)_4NOH$] 0,1—1 ml polarographiert. Als Leitsalzlösung dient eine 0,05 n Lösung von $(CH_3)_4NJ$ in 50%igem Methanol. (Spannungsbereich: + 0,4 bis — 2,5 V). — *Bromierung.* 2—3 ml der Lösung I werden durch Zugabe einer 1-normalen Lösung von Brom in Methanol bromiert und zur Neutralisation von überschüssigem Brom und entstandener Bromwasserstoffsäure mit einer 5%igen Lösung von Ammoniak in 80%igem Methanol in Gegenwart von Methylrot versetzt. Die erhaltene Lösung wird polarographiert. Als Leitsalz dient 0,1 n LiCl-Lösung in 50%igem Methanol. Liegen die Halbstufenpotentiale der so erhaltenen Bromderivate in der Nähe von 0 Volt, so müssen die Produkte durch Extraktion mit Äther von den im Reaktionsgemisch vorhandenen Bromiden getrennt werden. Der Ätherextrakt wird 2—3mal mit Wasser gewaschen, zur Trockne eingedampft, in Methanol gelöst und wie beschrieben polarographiert. *Zur Nitrierung* werden 5 ml der Lösung I mit 4,5 ml Nitriersäure (H_2SO_4:HNO_3 = 5:4) versetzt und nach Erkalten unter Eiskühlung mit 25 ml Wasser verdünnt. Die gebildeten Nitroderivate werden mit Äther

extrahiert. Der Extrakt wird einmal mit 5%iger Natronlauge und 3mal mit Wasser gewaschen, eingedampft, mit Methanol aufgenommen und polarographiert. (Leitsalz 0,1 n LiCl in 50%igem Methanol.) Nach dieser Methode läßt sich z. B. Naturkautschuk leicht von Polyisobutylen unterscheiden.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1180—1184 (1959). [Russisch]. Fabrik f. Dentalbedarf, Charkow (UdSSR). H. WUNDERLICH

Zur Charakterisierung von gesätt. Polyestern kann nach D. A. ANDERSON und E. S. FREEMAN[1] die differentielle Thermalanalyse dienen. Die Verff. haben 1 Epoxydharz und 32 synthetische polymere Systeme untersucht. Die (in der Originalarbeit abgebildeten) Thermogramme sind charakteristisch und eindeutig für jedes System. Als Vergleichsgrundlage dienen die endothermen Banden zwischen 250° und 450° C. Als Parameter werden verwendet die Flächen der Endothermen, die Temperaturen bei den Peaks, die Zahl der Peaks in einer Bande, die Maximalbeträge der Änderung in der Differentialtemperatur und die Temperaturen, bei denen diese Maxima auftreten.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1697—1700 (1959). Pyrotechnics Chem. Res. Lab., Picatinny Arsenal, Dover, N. J. (USA). A. KURTENACKER

Über die Analyse von Acrylnitril-Methylvinylpyridin-Mischpolymerisaten berichten C. STAFFORD jr. und P. E. TOREN[1]. Zur Nitrilbestimmung wird das Produkt quantitativ mit 54%iger Schwefelsäure hydrolysiert, und die gebildeten Ammoniumionen werden in üblicher Weise durch Destillation mit Natronlauge und anschließender alkalimetrischer Titration bestimmt. Die Bestimmung der 2-Methyl-5-vinylpyridinanteile wird nach partieller Verseifung mit Schwefelsäure bis zur Auflösung des Materials und durch eine Absorptionsmessung im ultravioletten Bereich vorgenommen. — *Arbeitsweise. Bestimmung von Acrylnitril.* 0,2—0,4 g Probe werden mit 50 ml 54%iger Schwefelsäure 2 Std am Rückfluß erhitzt. Nach Überführen in einen Kjeldahl-Makrodestillationskolben gibt man 80 ml Natronlauge (454 g/l) zu und destilliert 100—150 ml in eine Vorlage, welche mit 100 ml 2%iger Borsäurelösung und 10 Tr. Methylpurpurindicator beschickt ist. Unter Verwendung einer Vergleichslösung wird mit 0,1 n Salzsäure bis zum Umschlag nach Purpur titriert. — *Bestimmung von 2-Methyl-5-vinylpyridin.* Zur Aufstellung der *Eichkurve* verwendet man eine Standardlösung von 2-Methyläthylpyridin, da dieses praktisch gleiche Absorptionen wie das Vinylhomologe ergibt. 0—4 ml der Standardlösung (1,00 mg/ml in 1—2%iger Schwefelsäure) werden in 100 ml-Meßkolben zu etwa 10 ml mit Wasser verdünnt und anschließend mit 36 n Schwefelsäure aufgefüllt. Diese Lösung wird in einem registrierenden Spektralphotometer im Bereich von 230—300 nm gegen Wasser photometriert und die Absorption bei 270 nm nach der Grundlinienmethode quantitativ ausgewertet. — Zur *Analyse der Probe* werden 0,1 g mit 50 ml 54%iger Schwefelsäure 45 min am Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen auf Zimmertemperatur in einen Meßkolben übergeführt. Die Größe des Meßkolbens wird so gewählt, daß in 100 ml etwa 1—2 mg Methyl-vinylpyridin enthalten sind. Man versetzt mit $^1/_{10}$ des Gesamtvolumens an Wasser, füllt mit 36 n Schwefelsäure auf und photometriert wie bei Aufstellung der Eichkurve. — Die Fehlergrenze beträgt $\pm$ 0,6% für die Acrylnitril- bzw. $\pm$ 1,6% für die Methylvinylpyridinbestimmung.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1687—1689 (1959). Phillips Petroleum Co., Bartlesville, Okla. (USA). H. GARSCHAGEN

Über die Bestimmung von Vinylpyridin, Acrylnitril und Acrylsäureeinheiten in Elastomeren berichten J. E. BURLEIGH, O. F. MCKINNEY und M. G. BARKER[1]. Zur Charakterisierung dieser Produkte empfehlen Verff. mehrere Bestimmungen.

Der *Gesamtstickstoff* nach KJELDAHL wird in der von J. O. COLE und C. R. PARKS[2] beschriebenen Ausführungsart ermittelt. Die Bestimmung des *basischen Stickstoffs in Butadien-Vinylpyridin-Copolymeren* erfolgt durch Titration mit 0,1 n Perchlorsäure in Eisessig nach Angaben von J. S. FRITZ[3] sowie R. T. MOORE, PH. MCCUTCHAN und D. A. YOUNG[4] entweder potentiometrisch oder mit Methylviolett als Indicator. Als Lösungsmittel eignen sich gut Benzol, Brombenzol, Chloroform oder Aceton (nur für potentiometrische Endpunktserkennung). Aus der Differenz von Gesamtstickstoff und basischem Stickstoff läßt sich in Butadien-Vinylpyridin-Acrylnitril-Mischpolymerisaten der Acrylnitrilanteil berechnen. *Acrylsäureeinheiten in Butadien-Acrylsäure-Copolymeren* werden durch Bestimmung der *Carboxylendgruppen* erfaßt. Hierzu hat sich die von J. S. FRITZ und N. M. LISICKI[5] beschriebene Titration mit 0,05 n Natriummethylat in benzolisch-methanolischer Lösung gegen Thymolblau als Indicator bewährt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1684—1686 (1959). Phillips Petroleum Co., Bartlesville, Okla. (USA). — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 61 (1946); vgl. diese Z. **139**, 290 (1953). — [3] Analyt. Chemistry **22**, 1028 (1950); vgl. diese Z. **134**, 123 (1951/52). — [4] Analyt. Chemistry **23**, 1639 (1951); vgl. diese Z. **139**, 123 (1953). — [5] Analyt. Chemistry **23**, 589 (1951); vgl. diese Z. **137**, 217 (1952/53). H. GARSCHAGEN

Die infrarotspektrographische Analyse von Copolymerisaten des Tetrafluoräthylens mit Trifluoräthylen beschreibt L. I. TARUTINA[1]. Die Extinktion der CH-Gruppe im Trifluoräthylen ist die gleiche, wie die der CH-Gruppe im Copolymerisat. Die CH-Bande des Trifluoräthylens liegt bei 2987 cm^{-1}, sie fehlt beim Tetrafluoräthylen. — *Arbeitsweise.* Für das Polyfluoräthylen nimmt man beim Maximum 2987 cm^{-1} die optische Dichte in Abhängigkeit von der Schichtdicke auf. Dann bestimmt man die optische Dichte des Copolymerisats im gleichen Gebiet und erhält so die effektive Schichtdicke d_1 des Polytrifluoräthylens in der Copolymerisatschicht. Wenn d die Schichtdicke des Copolymerisats ist, ist $d_1/(d - d_1)$ das Verhältnis der effektiven Schichtdicken von Polytrifluoräthylen und Polytetrafluoräthylen in der Copolymerisatprobe. Der Prozentgehalt an Polytrifluoräthylen errechnet sich nach $c_1 = 100\, d_1/d$. Die Berechtigung der Annahmen, daß sich einmal das Volumen des Copolymerisats additiv aus den Einzelvolumina der Komponenten zusammensetzt, und andererseits die CH-Bande des Polytrifluoräthylens im Copolymerisat die gleiche ist, wird durch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse an Testproben und durch die Genauigkeit bestätigt.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 504—505 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Wiss. Forschungsinst. f. Polyplaste, Leningrad. K. HERTZOG

Polyurethan-Elastomere können nach P. J. CORISH[1] aus den IR-Spektren identifiziert und zum Teil quantitativ bestimmt werden. Für die Aufnahmetechnik werden Mikrotom-Schnitte von 10—20 μ auf das 3—4fache gedehnt und in den Strahlengang eingespannt. Die Banden des IR-Spektrums einer so gedehnten Probe eines Polyurethankautschuks lassen sich den drei Reaktionspartnern zuordnen, und zwar eine Bandengruppe, die der Reaktion der Diisocyanate mit den endständigen OH-Gruppen des Blockpolymeren entspricht, eine weitere Gruppe dem Polyester zugehörig und die dritte Bandengruppe ergibt die aromatischen Banden des verwendeten aromatischen Diisocyanates. Ferner kann man aus den Banden kristallisierter Polyurethane bei 750 bzw. 735 cm^{-1}, die beim Schmelzen verschwinden oder in amorphen Produkten nicht vorhanden sind, auf den Gehalt der Esterwachse schließen. Bei Produkten, die sich im festen Zustand nicht eindeutig identifizieren lassen, ist ein hydrolytischer Abbau mit wäßriger Natronlauge

in die entsprechenden Dicarbonsäuren, Glykole und Diamine mit nachfolgender Isolierung der Bruchstücke zweckmäßig. Die Arbeit enthält 19 IR-Spektren von Polyurethanen bzw. Hydrolyseprodukten und in zwei schematischen Darstellungen die Absorptionsbanden aller untersuchten Verbindungen. Wegen der Fülle dieser Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1298—1306 (1959). Dunlop Research Centre, Fort Dunlop, Birmingham (England). H. Specker

Die polarographische Bestimmung von Pentaerythrit-trinitrat und Nitroglycerin nebeneinander in Nitrocellulosetreibmitteln ist nach W. M. Ayres und G. W. Leonard[1] möglich, wenn man zunächst die acetonische Lösung polarographiert, wobei das gesamte anwesende Nitrat erfaßt wird. Dann wird durch Reaktion mit alkoholischer Natronlauge Nitroglycerin zersetzt und wieder polarographiert. Der Gehalt an Nitroglycerin läßt sich dann berechnen. Bei Anwesenheit von 2-Nitrodiphenylamin wird dieses bei beiden polarographischen Messungen miterfaßt. Es wird dann gesondert spektrophotometrisch bestimmt und abgezogen. Die Methode ist nicht spezifisch für Pentaerythrit-trinitrat. Alle organischen Nitrate, die nicht mit alkoholischer Natronlauge zersetzt werden, werden mitbestimmt (z. B. Tetranitrat). — Die genaue Berechnungsweise ist im Original ausführlich geschildert. — *Ausführung.* 0,5 g Probenmaterial werden mit 25 ml Aceton in einem 50 ml-Meßkolben bis zur Lösung geschüttelt und zur Marke verdünnt. — 5 ml verdünnt man in einem Meßkolben mit 95%igem Alkohol auf 25 ml, pipettiert 10 ml davon in eine polarographische Zelle und fügt 10 ml Tetramethylammoniumchlorid-Grundlösung (siehe unten) dazu. Die Lösung wird gerührt, 5 min mit Stickstoff, der in 70%igem Alkohol gewaschen worden ist, entlüftet und mit einem Sargent-Polarographen, Modell XXI, mit Quecksilbertropfelektrode und Quecksilberbodenanode polarographiert. Man erhält eine Stufe bei etwa 0,82 V. — Weitere 5 ml der Probelösung verdünnt man in einem 25 ml-Meßkolben mit 95%igem Alkohol fast zur Marke, gibt 1 ml alkoholische Natronlauge (12,5 ml 5 n wäßrige Natronlauge mit 95%igem Alkohol auf 50 ml verdünnt) zu und füllt auf. Nach gutem Durchmischen entnimmt man 10 ml zur polarographischen Analyse. — Zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten werden Standardzusätze der einzelnen Bestandteile gemacht. — *Grundlösung.* 27,65 g Tetramethylammoniumchlorid löst man in 175 ml Wasser, gibt 5 ml 0,1%ige Methylrotlösung hinzu und verdünnt mit 95%igem Alkohol auf 250 ml.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1485—1487 (1959). U.S. Naval Ordnance Test Station, China Lake, Calif. (USA). Margot Zimmermann

Zur Quecksilberbestimmung in Pflanzenschutzmitteln empfehlen D. Pirtea und I. Albescu[1] die Mineralisierung der organischen Substanz mit einem Gemisch von Jod, Jodid und Schwefelsäure nach H. F. Walton und H. A. Smith[2] und die gravimetrische Bestimmung des Quecksilbers in der erhaltenen Lösung nach G. Spacu und G. Suciu[3] als $[Cu\,en_2][HgJ_4]$ (Walton und Smith[2] bestimmen als $[Cupn_2][HgJ_4]$). In den untersuchten Materialien vorhandene Fremdmetalle (Fe, Al, Mg, Zn, Mn, Ni, Co) werden mit ÄDTA maskiert. Das Verfahren wird als Makromethode zur Untersuchung der Fungicide selbst (Verdasan, Merfazin, Agvan, Agrosan, Methoxyäthylmercurosilicat) angewendet. Im Mikromaßstab dient es zur Feststellung von Fungicidresten auf Blättern oder auf Getreidekörnern. Von den letzten werden die Quecksilberverbindungen mit Äthylcellosolve (Äthylenglykoldiäthyläther) losgelöst. — *Ausführung. Makromethode.* Man versetzt 3,5—0,5 g Probe (mit 1—40% Hg) mit einer Lösung von 6 g KJ und 0,6 g J_2 in 12 m Wasser und fügt tropfenweise unter ständigem Rühren 3 ml konz. Schwefelsäure zu. Hierauf hält

man je nach Art der organischen Verbindung 10—30 min im Sieden (für Verdasan genügen 5 min, für Methoxyäthylmercurosilicat sind 30 min erforderlich). Das Quecksilber befindet sich dann als $K_2[HgJ_4]$ in Lösung. Man verdünnt die Lösung mit kochendem Wasser auf 50 ml, filtriert durch ein Weißbandfilter, wäscht mit heißem Wasser bis zu einem Filtratvolumen von 100—200 ml und reduziert das freie Jod im Filtrat durch tropfenweisen Zusatz 10%iger Na_2SO_3-Lösung (Überschuß vermeiden!). Nach Zugabe von 0,5—1 g ÄDTA (Dinatriumsalz) bringt man mit Ammoniak auf $p_H \sim 7$ oder macht sehr schwach ammoniakalisch, erhitzt zum Sieden und fügt siedend heiße gesätt. Lösung von $(NO_3)_2(Cu\ en_2) \cdot 2H_2O$ [Herstellung aus $Cu(NO_3)_2$-Lösung und Äthylendiamin siehe[3]] bis zur Dunkelviolettfärbung zu. Man kühlt in Eis, beläßt weitere 30 min darin und filtriert dann den kristallinen $[HgJ_4][Cu\ en_2]$-Niederschlag in einem Filtertiegel. Gewaschen wird 5—6mal mit einer Lösung, die je 0,1% KJ und $(NO_3)_2(Cu\ en_2) \cdot 2H_2O$ enthält, dann je 2—4mal mit Alkohol und Äther. Schließlich wird im Vakuum getrocknet und gewogen. Der Umrechnungsfaktor auf Hg ist $f = 0{,}2249$. — *Mikrobestimmung in Pflanzenblättern.* Man zerschneidet 1—5 g Blätter fein und behandelt mit 0,5—2 ml des oben angegebenen Reagenses. Nach dem Mineralisieren wäscht man bis zu einem Filtratvolumen von 25 oder 50 ml. 2—5 ml davon werden wie oben weiterbehandelt, jedoch verwendet man nur 0,05 g ÄDTA und fällt aus einem Höchstvolumen von 10 ml mit dem Kupferreagens.

[1] Studii Cercetări Chim. (Bucureşti) **7**, 137—147 (1959) [Rumänisch]. (Mit franz. Zus.fass.) Chem. Forsch.-Zentrale Akad. R.P.R., Bukarest (Rumänien). — [2] Analyt. Chemistry **28**, 406 (1956); vgl. diese Z. **153**, 295 (1956). — [3] Diese Z. **77**, 334 (1929); Bul. Soc. Ştiinţe Cluj **7**, 183 (1933). A. Kurtenacker

Die colorimetrische Bestimmung von Quecksilber in Fungiciden führen J. Kanazawa und R. Sato[1] mit Dithizon durch. Die Quecksilberverbindungen werden bei p_H 3—5, eingestellt mit einem Acetatpuffer, mit Dithizon-Chloroform extrahiert. Die Messung der Lichtabsorption erfolgt in einer 1 cm-Zelle bei 490 nm gegen Chloroform. Kupfer kann bis zur 200fachen Menge mit ÄDTA maskiert werden. Die organische Substanz wird mit Salpetersäure-Wasserstoffperoxyd zerstört. Nach dem Verfahren kann der Gesamtquecksilbergehalt in organischen Quecksilberfungiciden und in organischen Kupferquecksilberfungiciden mit einem Fehler von höchstens 2,5% bestimmt werden. Die Analyse organischer Quecksilberverbindungen neben anorganischen nach dem Verfahren von V. L. Miller und D. Polley[2] liefert gute Werte bei Phenylquecksilberverbindungen, wie $C_6H_5HgOCOCH_3$, weniger befriedigende bei $(C_2H_5Hg)_2HPO_4$.

[1] Jap. Analyst **8**, 440—444 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Min. Agric. Forestry, Tokio (Japan). — [2] Analyt. Chemistry **26**, 1333 (1954); Polley, D., u. V. L. Miller: Analyt. Chemistry **27**, 1162 (1955); vgl. diese Z. **151**, 61 (1956).
G. Denk

Die chromatographische Trennung von Chlormethylphenoxazinsäure (MCPA) und Dinitrokresol (DNC) bzw. Butyldinitrophenol (DNBP) in Unkrautbekämpfungsmitteln führt W. C. E. Bouwman[1] an einer Cellulosesäule durch. In den Eluaten werden die Verbindungen dann spektrophotometrisch bestimmt. Die Fehler betragen 3%. — *Ausführung.* Die Probe mit etwa 250 mg MCPA verdünnt man mit Wasser, säuert mit Salzsäure an und extrahiert mit Äther. Die Ätherschicht wäscht man 2mal mit 10 ml Wasser, trocknet mit Na_2SO_4, filtriert, destilliert den Äther ab und löst den Rückstand in genau 50 ml Chloroform. 1 ml dieser Lösung bringt man auf die Cellulosesäule und eluiert mit einem Gemisch aus Chloroform-Äther (1:1), das mit Pufferlösung (siehe unten) ausgeschüttelt worden

ist. Die ersten Fraktionen (10 ml), die DNC und DNBP enthalten, schüttelt man mit 20 ml 2 n Natronlauge + 100 ml Wasser aus und füllt die wäßrigen Anteile in einem 200 ml-Meßkolben zur Marke auf. Wenn nötig, filtriert man. Die Lösung verdünnt man mit 0,2 n Natronlauge so stark, daß etwa 1—1,5 mg DNC bzw. DNBP in 200 ml enthalten sind und mißt dann die Extinktion in einer 1 cm-Zelle bei 370 nm (DNC) bzw. 375 nm (DNBP) gegen 0,2 n Natronlauge. — In den folgenden Eluaten, die das MCPA enthalten, destilliert man ebenfalls den Äther ab, nimmt die Rückstände mit Äthanol auf, füllt im 50 ml-Meßkolben zur Marke auf und mißt die Extinktion bei 287, 282, 278 und 270 nm in einer 1 cm-Zelle. — Die *Chromatographiesäule* bereitet man durch Verreiben von 20 g Cellulosepulver (Schl. & Sch. 123) mit 16 ml einer Pufferlösung vom p_H-Wert 6,8 aus 60 ml 0,25 m Dinatriumphosphatlösung und 40 ml 0,25 m Mononatriumphosphatlösung.

[1] Chem. Weekbl. **55**, 540—541 (1959). Plantenziektenkundige Dienst, Wageningen (Holland). G. Denk

Über die Bestimmung von Perthan [1,1-Dichlor-2,2-bis(p-äthylphenyl)-äthan] in Gegenwart von DDT berichtet F. J. Roth[1]. Verf. benutzt die von P. L. Pontoriero und J. M. Ginsburg[2] modifizierte Methode von M. S. Schechter u. Mitarb.[3], um Perthan gemeinsam mit DDT als Polynitroverbindungen abzuscheiden. Nach Extraktion der Nitroverbindungen mit Benzol wird in einem Teil der Lösung DDT durch Farbreaktion mit Natriummethylat[2] bestimmt, wobei Perthan nicht mitreagiert. In einem anderen Teil der Lösung bestimmt man Perthan und DDT gemeinsam auf Grund der beim Erhitzen mit Alkali entstehenden Gelbfärbung. — *Arbeitsweise. DDT.* Die nach[2] abgeschiedenen Polynitroverbindungen werden mit 25 ml Benzol extrahiert. In 2 ml der Lösung bestimmt man nach[2] den DDT-Gehalt der Probe. — *Perthan + DDT.* 10 ml der Lösung werden auf einem Wasserbad zur Trockne gedampft und nach Zugabe von 10 ml 1 n äthanolischer Kalilauge 10 min am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 50—55 ml 95%igem Äthanol in einen 10 ml-Meßkolben übergespült, mit 5 ml Salzsäure (1 + 4) versetzt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt (vorher bis zur Lösung von Kaliumchlorid schütteln). Die gelbe Lösung wird in einer 4 cm-Küvette mit Filter Nr. 42 gegen einen Blindwert photometriert, welcher analog aus 10 ml Benzol hergestellt wurde. — Die Auswertung erfolgt mit Hilfe von Eichkurven, welche aus Perthan und DDT-Standardlösungen aufgestellt wurden. Perthan wird aus der Differenz ermittelt.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 607—609 (1959). State Dep. Agriculture, Sacramento, Calif. (USA). — [2] J. econ. Entomol. **46**, 903 (1953). — [3] Schechter, M. S., S. B. Soloway, R. A. Hayes u. H. L. Haller: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 704 (1945). H. Garschagen

Zur Bestimmung des Insecticids Dieldrin setzen E. J. Skerrett und E. A. Baker[1] mit Bortrifluorid-Ätherat zum entsprechenden Keton um, dessen 2,4-Dinitrophenylhydrazon colorimetrisch bei 440 nm bestimmt wird. — *Arbeitsweise.* 10 cm² Kaffeeschalen werden im Soxhlet mit Benzol extrahiert. Der Extrakt wird auf 10 ml eingeengt und mit je 0,5 g Calciumoxyd und Aktivkohle (Darco G 60) 5 min geschüttelt. Dann wird durch eine Chromatographiesäule (1,5 cm ⌀) filtriert, die mit 5 g Aluminiumoxyd (Aktivitätsstufe II nach Brockmann) und 5 g darübergeschichtetem, wasserfreiem Natriumsulfat gefüllt ist. Extraktionsgefäß und Chromatographiesäule werden 2mal mit je 5 ml und 1mal mit 15 ml Benzol gewaschen und die vereinigten Eluate auf 5 ml eingeengt. Zu dem abgekühlten Konzentrat fügt man 1 ml Bortrifluorid-Ätherat (siehe unten) in Benzol (1:9) zu

und erhitzt 30 min bei 78° C unter Wasserausschluß. Danach wird auf 0° C abgekühlt, mit 20 ml gesätt. $NaHCO_3$-Lösung versetzt, wiederum auf 0° C gekühlt und in einem Scheidetrichter mit 5 ml Benzol geschüttelt. Nach 30 sec Schütteln wird die wäßrige Schicht verworfen, die benzolische Lösung mit 25 ml Wasser gewaschen und langsam durch eine 15 mm hohe Schicht von entwässertem Na_2SO_4 filtriert und das Na_2SO_4 mit 15 ml Benzol nachgewaschen. Die vereinigten Benzol-Lösungen werden zur Trockne gedampft, der Rückstand wird in 0,5 ml Äthanol gelöst und 0,1 ml einer 0,2%igen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin (p.a. und 2mal umkristallisiert) in 20 Vol-%iger Schwefelsäure zugefügt. (Die Dinitrophenylhydrazinlösung soll nicht älter als 1 Tag sein und vor Gebrauch mit wenig Benzol ausgeschüttelt werden.) Nach 15 min Stehenlassen werden 5 ml Benzol zugefügt. Im Scheidetrichter wäscht man aufeinanderfolgend mit 10 ml Salzsäure (D 1,18), 5 ml 10 n Natronlauge, 10 ml Salzsäure und 20 ml Wasser. Die Benzollösung wird durch eine 5 mm hohe Schicht wasserfreien Natriumsulfats in einen 10 ml-Meßzylinder filtriert und das Natriumsulfat mit Benzol nachgewaschen, bis das Volumen 7,5 ml beträgt. Nach Zufügen von 2,5 ml Äthanol und 1 Tr. (ca. 0,05 ml) 25%iger Tetraäthylammoniumhydroxyd-Lösung wird die Extinktion nach 1 min bei 440 nm in 1 cm-Küvetten spektralphotometrisch gegen eine auf analoge Weise erhaltene Vergleichsprobe aus Dieldrin-freien Schalen gemessen. Die Eichkurve wird durch Zusatz von Dieldrin zu benzolischen Extrakten Dieldrin-freier Kaffeeschalen nach obiger Vorschrift aufgestellt. — Der *BF_3-Äther-Komplex* wird durch Einleiten von gasförmigem, trockenem BF_3 in mittels Aceton-Kohlensäure auf −70° C gekühltem, wasserfreiem und peroxydfreiem Äther erhalten. Die Sättigung wird am Entweichen von BF_3-Dämpfen bemerkt.

[1] Analyst **84**, 376—380 (1959). Res. Stat. Long Ashton, Bristol (England).

E. Bayer

Ein colorimetrisches Bestimmungsverfahren für Natriumlaurylsulfat teilen H. D. Graham und R. McL. Whitney[1] mit. Das Verfahren wurde aus einem von Harris[2] für Alkylbenzolsulfonate angegebenen entwickelt. Als Farbreagens wird das Semichinon des o-Tolidins benutzt, das durch Reaktion von o-Tolidin mit Natriumhypochlorit entsteht. Da Natriumlaurylsulfat unter den früher angegebenen Bedingungen[2] nicht reagiert, wurde die Reaktion genau untersucht und eine Modifikation ausgearbeitet. — *Arbeitsvorschrift.* Zu 27 ml 3 n Phosphatpuffer (p_H 3,5) gibt man in einem 100 ml-Borosilicatglas 1 ml Natriumhypochloritlösung (5 g Calciumhypochlorit + 4 g wasserfreies Natriumcarbonat werden mit 334 ml Wasser verrührt; nach Stehenlassen über Nacht wird filtriert) mit 300 ± 7,5 ppm aktivem Chlor (mit Thiosulfat ermittelt). Dann fügt man 2 ml 0,1%ige o-Tolidin-dihydrochloridlösung hinzu, schüttelt und gibt nach 2 min 50 ml der Laurylsulfatlösung zu. Nach 10 min wird die Farbstärke in einem Coleman-Spektrophotometer, Modell 11, bei 590 nm gegen Phosphatpuffer als Blindlösung gemessen. Der Gehalt wird an Hand einer Standardlösung, die für 0 bis 92,78 μMol aufgestellt worden ist, oder mit Hilfe der entsprechenden Gleichung ermittelt. $X = (1{,}9497 - \log\text{-}\%\ T)/0{,}006177$ μMol/l. Proteine, die mit Natriumlaurylsulfat reagieren, stören. Die Methode wird an Systemen mit Bakterienzellen erprobt. Es werden 92,5—96% wiedergefunden.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1673—1676 (1959). Univ. Urbana, Ill. (USA). — [2] Harris, J. C., u. F. R. Short: Food Technol. **6**, 275 (1952). Margot Zimmermann

Analyse von Zigarettenrauch. W. B. Wartman jr., E. C. Cogbill und E. S. Harlow[1] wenden die Methode der *Bestimmung von festen Stoffen in konzentrierten Aerosolen* auf die Analyse von Zigarettenrauch an. Die festen Bestandteile des

Rauches werden durch Glaswattefilter (Cambridge filter medium Nr. CM-113, Cambridge Filter Corp., Syracuse, N. Y.) festgehalten und gewogen. Die Methode arbeitet schnell und reproduzierbar mit einer Genauigkeit von besser als 2%. Einzelheiten der Arbeitsweise werden genau beschrieben. Zur Erzeugung des Rauches wird die umgebaute Maschine nach J. A. Bradford, W. R. Harlan und H. R. Hanmer[2] verwendet. Ein „Zug" dauert 2 sec und hat ein Volumen von 35 ml. Zwischen den einzelnen Zügen wird eine Pause von 58 sec eingelegt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1705—1709 (1959). The Amer. Tobacco Co., Richmond, Va. (USA). — [2] Ind. Engng. Chem. **28**, 836 (1936); vgl. diese Z. **116**, 203 (1939).

D. Jentzsch

P. Waltz, M. Häusermann und E. Nyari[1] beschreiben *eine photometrische Methode zur Bestimmung von Nicotin in Tabak und Tabakrauch* unter Benutzung des Verfahrens, das von W. B. Wartman und E. S. Harlow[2] bekanntgegeben worden ist. — *Arbeitsweise.* Die Tabakeinwaage richtet sich nach dem vermuteten Nicotingehalt. Für 1—2% Nicotin werden 750—1500 mg eingewogen. Das trockene Pulver wird mit 20 g Kochsalz, 50 ml Wasser und 10 ml 30%iger Natronlauge gemischt und mit Wasserdampf in einen 250 ml-Meßkolben destilliert, der 15 ml 1 n Salzsäure enthält. Nach 15 min wird die Destillation abgebrochen, der Kolben ist dann fast bis zur Marke gefüllt und wird mit Wasser aufgefüllt (Lösung 1). 5 ml dieser Lösung werden mit 0,05 n Salzsäure auf 25 ml verdünnt (Lösung 2). Zur Extinktionsmessung füllt man je eine Quarzküvette mit den Lösungen 1 und 2; die Nullküvette enthält Wasser. In Lösung 1 mißt man die Extinktionen C_1 bei 236 nm und C_3 bei 282 nm, in Lösung 2 die Extinktion C_2 bei 259 nm. Wenn P die Einwaage des Tabaks in Milligramm bedeutet, ist der Nicotingehalt in Tabak:

$$\text{Prozent Nicotin} = \frac{3856}{P}\left(C_2 - \frac{C_1 + C_3}{10}\right).$$

Bei kleinen Einwaagen werden alle 3 Extinktionen in Lösung 1 gemessen. Der Nicotingehalt ist dann:

$$\text{Prozent Nicotin} = \frac{771{,}25}{P}\left(C_2 - \frac{C_1 + C_3}{2}\right).$$

Zur *Nicotinbestimmung im Tabakrauch* werden 10 Zigaretten abgeraucht. Der Rauch wird in 100 ml Chloroform aufgefangen und nacheinander mit 100 und 50 ml 0,1 n Schwefelsäure extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit 0,1 n Schwefelsäure auf 200 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung werden je nach dem Nicotingehalt 50, 75 oder 95 ml im Destillationsgefäß 5 min zur Vertreibung des Chloroforms gekocht, auf etwa 100 ml mit Wasser verdünnt, auf 20° C abgekühlt und mit 25 ml 30%iger Natronlauge versetzt. Darauf wird wie oben beschrieben destilliert. Wenn V_a der eingesetzte Anteil des sauren Nicotinextraktes ist, dann sind je Zigarette $\frac{771{,}25}{V_a}\left(C_2 - \frac{C_1 + C_3}{10}\right)$ mg Nicotin vorhanden. Für den Rauch einer einzelnen Zigarette werden alle Extinktionen in Lösung 1 gemessen. Die Ableitung der Formeln wird an Hand einer Eichkurve für Nicotin beschrieben.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **50**, 159—165 (1959). Verein. Tabakfabriken A.G., Neuchâtel-Serrières (Schweiz). — [2] Communication presented at the 133rd Nat. Meeting of the Amer. Chem. Soc., San Francisco, April 1958.

B. Rossmann

4. Analyse von biologischem Material

Eine Mikromethode zur schnellen Bestimmung von Kalium in Serum durch Trübungsmessung gibt F. Mocoroa[1] bekannt. — *Arbeitsweise.* Man gibt in einem Colorimetergläschen zu 2,9 ml Wasser 1 ml Reagenslösung (siehe unten) und 0,1 ml des zu untersuchenden Serums. Gleichzeitig setzt man eine Blindprobe mit 3 ml Wasser und 1 ml Reagenslösung sowie eine Standardprobe mit 2,8 ml Wasser, 1 ml Reagenslösung und 2 ml Kaliumlösung (10 mg/100 ml) an. Die Gläschen werden leicht geschüttelt und nach 10 min unter Anwendung eines Grünfilters colorimetriert. Die Reihenfolge der Zugabe ist genau einzuhalten. Es wird am besten bei 20° C gearbeitet. — *Natriumtetraphenyloboratlösung.* Man gibt in einem 100 ml-Kolben 3 g Reagens zu 50 ml Wasser, schüttelt, fügt 19,45 ml 0,2 m Dinatriumphosphatlösung sowie 0,55 ml 0,1 m Citronensäurelösung hinzu und füllt nach gutem Durchmischen auf 100 ml auf. Man erhitzt 5 min bei 70° C auf einem Wasserbad und filtriert nach dem Abkühlen durch ein Schl. & Sch.-Filter 589. Falls die Lösung nicht gleich klar ist, wird sie ein zweites Mal filtriert. Danach wird noch einmal auf 75° C erhitzt, abgekühlt, und die Lösung ist fertig zum Gebrauch.

[1] Laboratorio (Granada) **28**, 401—408 (1959). San Sebastian (Spanien).
Irmgard Pfitzer

Für die komplexometrische Titration von Calcium und Magnesium vor allem in *biologischen Flüssigkeiten,* wie *Serum, Liquor und Harn,* hat nach G. S. Kovács und K. E. Törnoky[1] das *Dinatriumsalz der 1-Oxy-4-chlorbenzol-(2-azo-2)-1,8-dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (Plasmocorinth B)* als Indicator Vorzüge gegenüber Murexid. Der rote Farbstoff bildet mit ÄDTA in natronalkalischer Lösung einen blau-violetten, in ammoniakalischer Lösung einen blauen Komplex. Wird Calcium in alkalischer Lösung mit ÄDTA titriert, so reagiert der Indicator erst nach der Bindung des Calciums mit dem Chelat. Magnesium stört dabei nicht. In ammoniakalischer Lösung dagegen reagieren zunächst Calcium + Magnesium und erst dann erfolgt der Umschlag durch Bildung des Indicator-ÄDTA-Komplexes.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 297—298 (1959). Med. Univ. Szeged (Ungarn). G. Denk

Die Bestimmung der Kohlenstoffgehalte von biologischen Substanzen mit Hilfe eines registrierenden Leitfähigkeitsmeßgerätes (Fa. H. Wösthoff OHG, Bochum) beschreibt W. Schneider[1]. In dem Gerät, das zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes von Stählen entwickelt worden ist, wird in einem Ofen die Analysensubstanz im Sauerstoffstrom bei 800—1000° C verbrannt. Die Verbrennungsgase werden in die „Meßstrecke" gepumpt, die mit Natronlauge beschickt ist und der eine ebenfalls mit Natronlauge gefüllte Zelle, die nicht begast wird, als Vergleichsstrecke parallel geschaltet ist. Der Unterschied der Leitfähigkeiten in den beiden Strecken wird gemessen und durch einen Kompensationsschreiber registriert. Der Kohlenstoffgehalt wird in Prozent C/Gramm Einwaage angegeben. Das Gerät ist zur Analyse organischer Substanzen umgebaut worden. Und zwar ist eine zweite Pumpe zur Regulierung der Sauerstoffzufuhr (langsamere Verbrennung) eingebaut und die Skala am Schreiber geändert worden. Ein Vergleich der so bei Analysen von *Oxin, Urotropin, Weinsäure, Ammoniumcitrat, Haferstroh, Sesamschrot* und *Harn* gemessenen Werte mit denen bei nasser Verbrennung oder in der Berthelotschen Bombe erhaltenen, zeigt die Brauchbarkeit der Methode. Das Gerät eignet sich vor allem für Reihenbestimmungen.

[1] Landwirtschaftl. Forsch. **12**, 214—218 (1959). Inst. f. Tierernährungslehre, Landw. Hochschule, Stuttgart-Hohenheim. Ursula Baumann

In einem Beitrag zur Rest-N-Bestimmung nach Rappaport und Eichhorn prüfen W. Riechert und M. Bruch[2] diese Methode hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit für Reihenanalysen und vergleichen die erhaltenen Werte mit den durch die Kjeldahl-Bestimmung ermittelten. Die Abweichungen ($\pm$ 3 mg-% bei Stickstoffgehalten zwischen 10 und 45 mg-%, + 4 bis — 6 mg-% bei 45—100 mg-%, — 9 mg-% bei 100—150 mg-% und — 12 mg-% über 150 mg-% Stickstoff) liegen innerhalb der für den *klinischen Gebrauch* erforderlichen Genauigkeit. Die Methode (Oxydation des Aminostickstoffs mit Hypobromit zu Stickstoff, jodometrische Bestimmung des überschüssigen Hypobromits) hat den Vorteil, daß die bei der Kjeldahl-Bestimmung notwendige Veraschung und Destillation wegfallen und geringere Mengen Material benötigt werden.

[1] Rappaport, F., u. F. Eichhorn: Lancet II, 171 (1947); vgl. diese Z. **131**, 234 (1950). — [2] Röntgen- u. Lab.-Prax. **12**, L 138—L 147 (1959). Städt. Krankenanstalten, Karlsruhe. Ursula Baumann

Die bei der Bestimmung des Gesamtphosphors in biologischen Substanzen möglichen Verluste werden von K. Mori und M. Nakamura[1] untersucht. Beim Aufschluß der Substanz mit Schwefel- oder Perchlorsäure besteht die Möglichkeit, daß sich Phosphorsäure verflüchtigt und daß sich bei der hohen Temperatur Polyphosphorsäuren bilden, die dann nicht mehr mit Ammoniummolybdat reagieren. Durch Erwärmen des Rückstandes mit Wasser werden diese Polysäuren wieder wurde eine Mischung aus 1 ml zur Orthosäure aufgespalten. Bei den Versuchen KH_2PO_4-Lösung (84 mg/100 ml) und 1,5 ml 15%iger Schwefelsäure oder 1,2 ml 60%iger Perchlorsäure im Kjeldahl-Kolben erhitzt, bis weiße Nebel entstanden und dann noch 1 Std so stark, daß aus dem Kolben gerade keine Säurenebel entwichen. Nach dem Abkühlen wurde auf 10 ml verdünnt und auf dem lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt. Nach 0, 5, 10 bzw. 15 min wurde in jeweils 2 ml der Lösung der Gehalt an Orthophosphat entweder colorimetrisch als Molybdänblau oder durch Messung der Radioaktivität mit dem Geiger-Müller-Zähler bestimmt, nachdem die KH_2PO_4-Lösung mit $H_3{}^{32}PO_4$-Lösung versetzt worden war. Die gleichen Versuche wurden bei Gegenwart von G-1-P oder Kartoffelextrakt ausgeführt. Die Untersuchungen zeigten, daß unter diesen Bedingungen praktisch keine Polyphosphate vorliegen. Auch ein Verlust an Phosphorsäure tritt nicht ein, selbst nicht bei 3stündigem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure, wenn dafür gesorgt wird, daß beim Aufschluß keine Säuredämpfe aus dem Kolben entweichen. Bei der Extraktion mit Isobutanol werden über 98% der Phosphormolybdänsäure erfaßt.

[1] Bull. agric. chem. Soc. Japan **23**, 278—280 (1959). Univ. Tokio (Japan). G. Denk

Bei der colorimetrischen Bestimmung anorganischer Orthophosphate als Molybdänblau neben biologischen Phosphaten nach der Methode von R. J. L. Allen[1], verbessert von W. J. Whelan und J. M. Bailey[2] und M. Nakamura[3], können durch Hydrolyse dieser Phosphate erhebliche Fehler entstehen. K. Mori und M. Nakamura[4] untersuchen daher die Faktoren, durch die die Hydrolyse von *Adenosintriphosphat* (ATP), *Glucose-1-phosphat* (G-1-P), *Fructose-1,6-diphosphat* (FDP), *Phosphoryl-(enol)-pyruvat* (PEP) und *anorganischem Pyrophosphat* beeinflußt wird. — Bei der *Durchführung der Versuche* enthielten 100 ml der Reaktionslösung 8 ml 60%ige Perchlorsäure, 20 ml Amidolreagens (siehe unten), 10 ml 3,3%ige Ammoniummolybdatlösung, 0,5 oder 2 ml KH_2PO_4-Lösung (43 mg/100 ml) und das zu prüfende Phosphat. An Stelle der Perchlorsäure wurden bei mehreren Versuchen 10 ml 15%ige Schwefelsäure verwendet, die Amidolmenge wurde manchmal auf die Hälfte reduziert. Die Temperatur betrug meist 18 oder 33° C. Die

Messung der Farbintensität erfolgte in Abständen von 5—10 min in einer 1 cm-Zelle bei 660 nm. — Die Versuche zeigen, daß die Hydrolyse der biologischen Phosphate in erster Linie durch die Temperatur beeinflußt wird. Während die Hydrolyse von G-1-P und ATP bei 33° C recht erheblich ist, findet sie bei 18° C nur in unbedeutendem Maße statt. Sie ist in schwefelsauren Lösungen stärker als in perchlorsauren. Der Gehalt an Amidol ist, ausgenommen bei ATP, nur von geringem Einfluß. Durch den Molybdatgehalt wird die Hydrolyse bei ATP, PEP und anorganischem Pyrophosphat beschleunigt, bei G-1-P und FDP dagegen verzögert. — Es empfiehlt sich daher, die Bestimmung bei 18—20° C in perchlorsaurer Lösung mit 10 ml Amidolreagenslösung durchzuführen. Die Entwicklung von Molybdänblau ist unter diesen Bedingungen in 5—10 min beendet. — Zur *Darstellung des Amidolreagenses* löst man 400 mg Amidol (2,4-Diaminophenol-hydrochlorid) und 8 g Natriumhydrogensulfit in 100 ml Wasser. Ist die Lösung gefärbt, so wird sie mit Aktivkohle behandelt. Sie ist in der Kälte in dunkler Flasche mehrere Wochen haltbar.

[1] Biochemic. J. **34**, 858 (1940). — [2] Biochemic. J. **58**, 560 (1954). — [3] J. agric. chem. Soc. Japan **24**, 1 (1950). — [4] Bull. agric. chem. Soc. Japan **23**, 272—278 (1959). Univ. Tokio (Japan). G. Denk

Eisen. P. A. Seamer[1] verwendet für *die colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Eisen in Bakterienkulturen* das Verfahren mit *Bathophenanthrolin*. — *Analysenvorschrift.* Die Probe mit 2—3 μg Fe versetzt man mit 0,2—0,5 ml Schwefelsäure und 2 ml Salpetersäure und kocht, bis die Substanz zu verkohlen beginnt. Man läßt abkühlen, gibt 1 ml Salpetersäure und 1 ml Perchlorsäure hinzu und erhitzt, bis die Lösung klar ist; scheidet sich dabei erneut Kohlenstoff aus, so setzt man nochmals Salpetersäure zu. Dann raucht man den Überschuß an Salpetersäure und Perchlorsäure ab. Nach dem Abkühlen verdünnt man auf 5 ml, neutralisiert mit 18 n Ammoniak gegen Phenolphthalein und gibt so viel 2 n Salzsäure zu, daß die Rosafärbung eben wieder verschwindet. Dann versetzt man die Lösung mit 1 ml einer 10%igen Hydroxylammoniumchloridlösung, 1 ml einer 0,1%igen Bathophenanthrolinlösung in 70%igem Äthanol und 1 ml einer 40%igen Natriumacetatlösung und kocht 10—20 sec. Die erkaltete Lösung versetzt man mit 2—3 ml Wasser, 2 ml Äthanol und noch einmal 2—3 ml Wasser, mischt und extrahiert mit 6 ml n-Hexanol. Man läßt 15 min stehen, trennt die organische Schicht ab, wäscht den Trichter mit 2 ml Äthanol, verdünnt in einem verschließbaren Gefäß mit Äthanol auf 10 ml und zentrifugiert. Die Extinktion mißt man bei 533 nm in einer 2 cm-Zelle. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. Die Fehler betragen etwa 1,5%. — Die Pyrexglasgefäße kocht man zur Reinigung mit 10 n Natronlauge, spült mit dest. Wasser aus, erhitzt 1 Std mit 18 m Schwefelsäure und spült schließlich mit Wasser aus. Schwefel- und Salpetersäure werden im Vakuum über Silbernitrat destilliert. Perchlorsäure destilliert man ebenfalls im Vakuum und fängt die konstant übergehenden Anteile auf. Bei n-Hexanol wird die bei 156—158° C übergehende Fraktion verwendet. Alle Reagenslösungen werden mit Bathophenanthrolin versetzt und mit n-Hexanol extrahiert. Wasser wird durch Ionenaustauscher gereinigt.

[1] Nature (London) **184**, Suppl. 9, 636—637 (1959). Wellcome Res. Lab., Beckenham, Kent (England). G. Denk

Über den Einfluß von Phosphorylchlorid auf Fluorescenz und Absorption der Oestrogene in Schwefelsäure berichten J. C. Touchstone, W. J. Greene jr. und W. R. Kukovetz[1]. Absorption und Fluorescenz von *Oestron* und *Oestradiol* werden verdreifacht, die des Oestriols merklich verstärkt, wenn man die Substanzen in 88%iger Schwefelsäure, der 30% Phosphorylchlorid zugesetzt sind, vor der Messung 30 min auf 65° C erhitzt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1693—1696 (1959). Univ. Philadelphia, Pa. (USA).
Ursula Baumann